VASILE MAGEARU

CHIMIE ANALITICĂ

EXERCIȚII ȘI PROBLEME CU CARACTER PROGRAMAT

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ
BUCUREȘTI - 1979

MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI ÎNVĂȚĂMÎNTULUI

dr. VASILE MAGEARU
INSTITUTUL NAȚIONAL DE CHIMIE — BUCUREȘTI

CHIMIE ANALITICĂ

EXERCIȚII ȘI PROBLEME CU CARACTER PROGRAMAT

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ
BUCUREȘTI

Referent: prof. dr. doc. AL. DUCA

Redactor: ANA GHEORGHIU
Tehnoredactor: ILINCA PROSAN
Grafician: NICOLAE SÎRBU

PREFAȚĂ

Învățămîntul programat, utilizat pe scară largă în numeroase țări, într-un număr mare de domenii, este tot mai frecvent folosit și în chimie.

Prezenta carte constituie prima lucrare de instruire programată din domeniul chimiei analitice și printre puținele din domeniul chimiei, apărute la noi în țară. Ea nu este un curs și nici o culegere de probleme, ci *reprezintă un mod nou și eficient de însușire și aprofundare a cunoștințelor din domeniul chimiei analitice*, cunoștințe audiate la cursuri sau citite în diferite manuale și cărți de specialitate.

În principiu, *învățămîntul programat constă dintr-o serie de secvențe logic organizate, cu grade de dificultate succesiv eșalonate, care conțin fiecare o serie de informații ce țin cont de cunoștințele acumulate anterior și solicită, prin parcurgerea unor etape concepute după un anumit „program", răspunsul la o serie de exerciții, chestionare și probleme.*

Un asemenea mod de parcurgere a unui domeniu, într-un ritm propriu fiecărui cititor, se *pretează foarte bine studiului individual, ducînd la o însușire temeinică și ușoară a cunoștințelor.* Se realizează astfel formarea gîndirii logice la studenți, care pot în acest mod intui singuri o serie de fenomene, procese și metode sau pot aplica practic la cazuri concrete principiile generale, care nu de puține ori sînt asimilate în mod mecanic de către studenți.

Lucrarea, care *se axează pe principalele capitole de chimie analitică*, cuprinse în cadrul unui curs general de chimie analitică, *se adresează în special studenților din facultățile cu profil chimic, constituind un material ajutător deosebit de util pentru o temeinică pregătire în acest domeniu a viitorilor specialiști* (chimiști, biochimiști, ingineri chimiști sau subingineri chimiști).

Lucrarea poate fi însă folosită cu succes și de studenții facultăților sau secțiilor din alte profile înrudite, care audiază cursuri generale de chimie analitică.

Datorită formei originale de prezentare, *lucrarea poate fi folosită cu mult succes de cadrele didactice, la recapitularea sau verificarea pe parcurs a cunoștințelor studenților*, prin lucrări de control și seminarii sau la examene. *Unele chestionare* (sau altele după

același tip) *pot fi înmănuncheate sub forma unor teste cu caracter programat* (programare ramificată) *cu răspunsuri multiple la alegere,* care pot fi *utilizate la testarea periodică a gradului de însușire a cunoștințelor de către studenți.* Modelul unui asemenea test este prezentat în anexa lucrării.

La sfîrșitul cărții este indicată și o bibliografie generală, care ajută la clarificarea unor noțiuni de chimie analitică.

Fiind prima încercare de tratare programată a unor elemente de chimie analitică, toate observațiile și sugestiile cititorilor, menite să contribuie la îmbunătățirea lucrării, sînt așteptate cu deosebit interes.

AUTORUL

● CUPRINS

Prefaţă 3

Recomandări privind modul de folosire a lucrării 7

Partea I

ASPECTE TEORETICE DE CHIMIE ANALITICĂ

C a p. 1. **Generalităţi. Noţiuni de chimia soluţiilor.** 11

Obiectul chimiei analitice (1.1.– 1.5.). Soluţii (1.6.– 1.13.). Exprimarea concentraţiilor soluţiilor (1.14.– 1.70.). Echilibrul chimic (1.71.– 1.87.). Soluţii de electroliţi (1.88.– 1.96.). Ionizare. Grad de ionizare (1.97.– – 1.116.). Activitatea ionilor în soluţie (1.117.– 1.122.).

C a p. 2. **Echilibre acido-bazice.** 39

Definiţii ale acizilor şi bazelor (2.1.– 2.4.). Clasificări (2.5.– 2.8.). Ionizarea acizilor şi bazelor (2.9.– 2.19.). Cupluri acid-bază conjugate (2.20.– 2.33.). Tăria acizilor şi bazelor. Constanta de aciditate şi constanta de bazicitate (2.34.– 2.51.). Ionizarea apei. Produsul ionic al apei (2.52.– 2.57.). *p*H-ul soluţiilor apoase (2.58.– 2.79.). Soluţii tampon de *p*H (2.80.– 2.96.).

C a p. 3. **Echilibre de precipitare** 64

Solubilitate. Constanta produsului de solubilitate (3.1.– 3.19.). Influenţa diferiţilor factori asupra solubilităţii. Curbe de solubilitate (3.20.– 3.34).

C a p. 4. **Echilibre de complexare** 77

Tipuri de combinaţii complexe (4.1.– 4.5.). Stabilitatea combinaţiilor complexe (4.6.– 4.21.). Mascarea şi demascarea ionilor (4.22.– 4.25.).

C a p. 5. **Echilibre redox.** 85

Număr de oxidare. Reacţii redox (5.1.– 5.12.). Potenţial redox. Potenţial standard (5.13.– 5.24.). Ecuaţia lui N e r n s t (5.25.– 5.35.). Constanta de echilibru redox (5.36.– 5.39.).

Partea a II-a

ELEMENTE DE ANALIZĂ CHIMICĂ CALITATIVĂ ȘI CANTITATIVĂ

Cap. 6. Identificarea cationilor 99

Clasificarea cationilor pe grupe analitice (**6.1.—6.3.**). Grupa I analitică (**6.4.—6.9.**). Grupa a II-a analitică (**6.10.—6.18.**). Grupa a III-a analitică (**6.19.—6.27.**). Grupa a IV-a analitică (**6.28.—6.41.**). Grupa a V-a analitică (**6.42.—6.46.**).

Cap. 7. Identificarea anionilor 113

Clasificări analitice ale anionilor (**7.1.—7.9.**). Identificări ale unor anioni mai importanți (**7.10.—7.42.**).

Cap. 8. Gravimetrie 123

Operații în analiza gravimetrică (**8.1.—8.32.**). Factorul gravimetric (**8.33.—8.42.**). Calcularea rezultatelor analizei gravimetrice (**8.43.—8.52.**).

Cap. 9. Titrimetrie 136

Operația de titrare. Punct de echivalență. Reacții titrimetrice (**9.1.—9.10.**). Soluții și substanțe standard (**9.11.—9.17.**). Factorul de corecție volumetric (**9.18.—9.33.**). Metode titrimetrice de analiză (**9.34.—9.38.**). Curbe de titrare. Indicatori (**9.39.—9.76.**).

Partea a III-a

RĂSPUNSURI, SOLUȚII ȘI REZOLVĂRI ALE EXERCIȚIILOR ȘI PROBLEMELOR

Răspunsuri la Cap. 1 169
Răspunsuri la Cap. 2 192
Răspunsuri la Cap. 3 210
Răspunsuri la Cap. 4 223
Răspunsuri la Cap. 5 231
Răspunsuri la Cap. 6 236
Răspunsuri la Cap. 7 249
Răspunsuri la Cap. 8 255
Răspunsuri la Cap. 9 264
Anexă — Test pentru verificarea cunoștințelor 283
Bibliografie 299

RECOMANDĂRI PRIVIND MODUL DE FOLOSIRE A LUCRĂRII

Cartea de față diferă puțin de cursurile, manualele sau cărțile obișnuite. Pentru mulți dintre cititori, modul de utilizare al acestei lucrări cu caracter programat este nou, dar relativ simplu și atractiv.

Procedeul constă în citirea cu atenție a secvențelor în ordinea numerotării, iar apoi pe baza informațiilor conținute în partea inițială, cît și a cunoștințelor acumulate la curs sau citite în diferite manuale și cărți de chimie analitică (în acest sens se recomandă și bibliografia generală indicată la sfîrșitul cărții), *se completează în mod corespunzător spațiile libere ale textului, schemelor sau tabelelor, se efectuează calcule necesare, se răspunde la întrebări sau se reprezintă grafic datele și se interpretează rezultatele în concordanță cu textul secvențelor respective.*

Fiecare capitol sau paragraf conține la început o serie de secvențe prezentate într-o formă „lacunară" (care *solicită completarea unor porțiuni libere ale textului*), ce fixează principiile teoretice generale, aplicate apoi pe parcursul capitolului respectiv la rezolvarea unor cazuri concrete întîlnite în analiza chimică calitativă sau cantitativă.

În cazul unor secvențe, sînt indicate în text *două sau mai multe variante,* dintre care *doar una corectă.* În aceste situații, se va tăia ceea ce nu corespunde realității, lăsîndu-se doar răspunsul considerat corect.

În ultima parte a lucrării sînt date și *răspunsurile pe capitole ale tuturor secvențelor,* uneori sub forma unor discuții mai ample, care ajută la clarificarea și înțelegerea problemelor respective. Acestea se recomandă a fi folosite doar pentru verificarea rezultatelor obținute. Numai în acest mod se va obține un beneficiu maxim de pe urma acestei cărți.

În cazul *chestionarelor cu răspunsuri multiple construite,* dintre care *doar unul corect,* la răspunsuri se indică și modul de raționament în care prin deducții logice sînt eliminate rînd pe rînd răspunsurile eronate. În cazul secvențelor de acest tip, răspunsurile care conțin erori sînt astfel alese încît ele reprezintă, în general, greșeli frecvente pe care le pot comite studenții în rezolvarea unor cazuri concrete de analiză chimică.

În general, secvențele dintr-un set se înlănțuiesc în mod logic, de la simplu la complex, înțelegerea uneia dintre ele fiind condiționată, uneori, de înțelegerea celor precedente.

În cazul în care s-a răspuns incorect la unul dintre chestionare, este de dorit a nu se trece mai departe pînă cînd nu se găsește cauza greșelii și deci se lămurește eroarea comisă. În aceste situații este indicată o revenire la

secvențe, seturi sau capitole anterioare (specificate uneori și în text), iar dacă nici în aceste condiții rezultatul nu este pozitiv, este necesară consultarea notițelor de curs sau a unor manuale și cărți din bibliografia anexată.

Pe parcursul capitolelor din această carte cititorul va face cunoștință și cu *un personaj mai puțin obișnuit*, numit *Gică Ghinionescu*, un student cam neatent și superficial în însușirea cunoștințelor de chimie analitică. Rolul acestuia în lucrare este, nu numai de a descreți puțin frunțile, ci și de a *atrage atenția asupra unor greșeli comune care* pot fi comise și de alți studenți *în timpul lucrărilor practice de chimie analitică*. Cauzele care duc la apariția unor asemenea erori cît și modul de evitare a acestora sînt de asemenea detaliate în cadrul răspunsurilor, de aceea, chiar dacă soluțiile sînt corecte, prin parcurgerea răspunsurilor se vor afla uneori lucruri în plus, ceea ce va întregi cunoștințele în problema respectivă, ducînd la o aprofundare a materialului studiat.

După parcurgerea integrală a lucrării, studenții care au de susținut un examen la această disciplină pot să-și autoverifice cunoștințele, prin soluționarea testului dat în ANEXĂ.

PARTEA I

ASPECTE TEORETICE DE CHIMIE ANALITICĂ

Capitolul 1

GENERALITĂŢI. NOŢIUNI DE CHIMIA SOLUŢIILOR

- **Obiectul chimiei analitice (1.1.—1.5.)**
- **Soluţii (1.6.—1.13.)**
- **Exprimarea concentraţiilor soluţiilor (1.14.—1.70.)**
- **Echilibrul chimic (1.71.—1.87.)**
- **Soluţii de electroliţi (1.88.—1.96.)**
- **Ionizare. Grad de ionizare (1.97.—1.116.)**
- **Activitatea ionilor în soluţie (1.117.—1.122.)**

● Obiectul chimiei analitice

1.1. Ramura chimiei, care se ocupă de elaborarea teoriilor şi metodelor referitoare la compoziţia şi structura substanţelor, materiilor prime şi materialelor finite, reprezintă .... *

1.2. Chimiştii, care lucrează în domeniul chimiei analitice se numesc ....

Ei execută o serie de operaţii (separări, reacţii, măsurători etc.) cu ajutorul cărora pot în final caracteriza *calitativ* şi *cantitativ* o anumită substanţă. Totalitatea operaţiilor efectuate poartă numele de ....

1.3. Metodele de analiză chimică pot fi împărţite în funcţie de scopul urmărit în două mari categorii, a căror bază teoretică este unică. Să se completeze schema:

Analiza chimică → 1) ....
Analiza chimică → 2) ....

1.4. *a) Analiza calitativă* este destinată a identifica „ce" conţine o probă de analizat.

b) Analiza cantitativă este destinată a determina „cît" dintr-o anumită substanţă este prezentă în proba de analizat.

---

* În acest exerciţiu cît şi în toate celelalte care urmează se vor completa spaţiile libere în mod corespunzător textului.

Rezultă că, *analiza calitativă* întotdeauna *(precede/urmează)* * *analiza cantitativă.*

1.5. *a)* Alegeți dintre variantele propuse în continuare, răspunsul corespunzător pentru următoarea afirmație:

O analiză completă a unei probe necunoscute trebuie să includă:

1) analiza calitativă a probei;
2) analiza cantitativă a probei;
3) atît analiza calitativă cît și analiza cantitativă a probei.

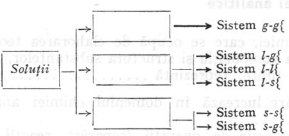
b) Reacțiile chimice, care permit identificarea, separarea sau determinarea componenților unei probe de analizat se numesc ...., iar substanțele care provoacă aceste reacții se numesc ....

• Soluții

1.6. Marea majoritate a reacțiilor analitice folosite în analiza chimică au loc în .... apoasă.

1.7. Sistemele „omogene" de două sau mai multe substanțe care nu interacționează chimic, poartă numele de .... Acestea se pot găsi în toate cele trei stări de .... sau ....

1.8.



Completîndu-se schema de mai sus să se indice (în acolade) și cîte unu sau mai multe exemple cunoscute (prin *g*, *l* și *s* s-au notat fazele *gazoasă, lichidă* și respectiv *solidă*)

1.9. Soluțiile sînt sisteme disperse formate din cel puțin două componente: .... și ....

Fenomenul de dispersare omogenă a unei substanțe în alta se numește .... Componentul care nu-și schimbă starea de agregare este *dizolvantul* sau *solventul*. Cînd ambii componenți se găsesc în aceeași stare de agregare se consideră *substanță dizolvată* sau *solvită*, substanța care se găsește în amestec într-o proporție mai mică.

1.10. În tabelul care urmează sînt date cîteva exemple de soluții. Să se indice în dreptul fiecăreia tipul de soluție și sistemul de faze din care fac parte.

---

* În acest exercițiu, cît și în toate celelalte care urmează se va alege varianta corespunzătoare textului, tăindu-se ceea ce nu corespunde realității.

Soluţia	*Tipul de soluţie*	*Sistemul*	*Dizolvantul*	*Dizolvatul*
1) H_2O - H_2S				
2) Aer (20% O_2)				
3) H_2O - C_2H_5OH (96%)				
4) Pd - H_2				
5) KCl - H_2O				
6) H_2O - HNO_3(10%)				
7) Aliaj Cu-Zn (25% Zn)				
8) Amalgam Hg-Na				

1.11. Dacă în anumite condiţii de temperatură şi presiune, substanţa adăugată în plus la soluţia sa, nu se mai poate dizolva, această soluţie este .... În acest caz procesul de dizolvare devine reversibil, stabilindu-se un echilibru dinamic de forma:

.... $\rightleftarrows$ ....

Toate celelalte soluţii care mai pot dizolva anumite cantităţi de substanţă sînt ....

1.12. Se cunosc unele soluţii, care pot dizolva o cantitate de substanţă mai mare decît cea corespunzătoare soluţiei saturate respective. Aceste soluţii, care sînt foarte instabile, se numesc ...., iar fenomenul ....

1.13. În condiţii de echilibru, la o anumită temperatură, cantitatea maximă de substanţă care se poate dizolva într-o anumită cantitate de dizolvant (de obicei 100 g apă) se numeşte ....

În funcţie de aceasta, substanţele se împart în trei categorii:

– .... (se dizolvă > 10%);

– .... (se dizolvă < 1%);

– .... (se dizolvă < 0,01%).

• Exprimarea concentraţiilor soluţiilor

1.14. Măsura cantităţii de substanţă dizolvată conţinută într-o anumită cantitate de soluţie sau solvent (exprimată în unităţi de masă sau de volum, poate fi indicată prin ....

1.15. Exprimînd în grame cantitatea de substanță dizolvată, cuprinsă în 100 g soluție, se indică *concentrația* .... a soluției; ea se poate reprezenta prin semnul ....

Astfel, 100 g soluție KCl 10 % conține ..... g KCl și .... g solvent.

1.16. 100 g soluție apoasă de HCl 37% conține .... g HCl și ...... g H_2O, iar dizolvînd 8 g NaCl în 92 g H_2O rezultă o soluție apoasă de NaCl cu concentrația de .... %.

1.17. Să se calculeze concentrația procentuală a 1 000 g soluție apoasă de NH_3, rezultată prin absorbirea în 750 g apă a amoniacului gazos.

$$C_{NH_3} = \text{...........} \%.$$

1.18. Efectuîndu-se calculele necesare să se completeze tabelul următor cu valorile corespunzătoare:

Nr.	g, *Soluție* KCl	g, KCl	g, H_2O	*Concentrația*, %
1)	200			10
2)		60	540	
3)	1 000	20		
4)	500		400	
5)			1 500	25
6)		0,4		0,1

1.19. 200 g dintr-o soluție A 35% se amestecă cu 600 g soluție A 15%. Atunci în final se va obține o soluție:

$$C_A = \text{.......} \%$$

1.20. Prin arderea fosforului într-un exces de Cl_2 se obține PCl_5.

Dacă la 10,425 g PCl_5 se adaugă 189,575 g H_2O are loc reacția:

$$PCl_5 + \text{...} H_2O = \text{...} A + \text{...} B$$

În aceste condiții:

a) Să se deducă acizii A și B formați, și să se stabilească coeficienții reacției.

b) Soluția amestecului celor doi acizi conține

— .... % (A + B)

din care:

— .... % A,
— .... % B.

1.21. Pentru a se trece de la masa G, a unei soluţii la volumul V, al acesteia sau invers, este necesară cunoaşterea .... soluţiei (... = ...), care se exprimă în g/cm³ sau kg/l. Atunci:

a) Volumul, ocupat de 45 g soluţie, care are $\rho = 1{,}5$ g/cm³, va fi:

$V = $ ....

b) Masa, a 40 l soluţie a cărei densitate $\rho = 1{,}5$ g/cm³ va fi:

$G = $ ....

c) În cazul apei, a cărei densitate este egală cu unitatea

..... = ...

1.22. Pentru prepararea a 50 g soluţie HNO_3 10% s-au folosit ..... cm³ dintr-o soluţie de HNO_3 42,92% a cărei densitate $\rho = 1{,}265$ g/cm³.

1.23. 400 ml soluţie HCl 22% ($\rho = 1{,}11$ g/cm³) se diluează cu apă pînă la o concentraţie de 10%. Cantitatea de apă adăugată a fost de ..... g.

1.24. Se neutralizează 50 cm³ soluţie de NaOH 10% ($\rho = 1{,}115$ g/cm³) cu o soluţie de H_2SO_4 6% ($\rho = 1{,}04$ g/cm³). Să se calculeze cîţi cm³ soluţie H_2SO_4 au fost necesari pentru neutralizare.

1.25. Într-un flacon se găsesc 30 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

a) O parte din această substanţă se foloseşte pentru obţinerea a 3 200 g soluţie $CuSO_4$ 0,5%.

Atunci, pentru această soluţie vor fi necesare:

— .... g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$;

— .... g apă.

($M_{CuSO_4 \cdot 5H_2O} = 250$).

b) La cantitatea de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ rămasă în flacon se adaugă 495 cm³ H_2O. În acest caz, concentraţia procentuală a soluţiei calculată în raport cu sarea anhidră va fi .... %.

1.26. O cantitate de 40 g dintr-o soluţie concentrată de NaOH se diluează cu apă pînă la 500 cm³. O probă de 10 cm³ din această soluţie diluată, poate fi neutralizată total cu 20 cm³ soluţie HCl, care conţine 3,65 g HCl într-un litru de soluţie.

Luîndu-se în consideraţie toate aceste date, se pot deduce prin calcul următoarele:

1°. Soluţia de acid este suficient de diluată astfel încît se poate considera $\rho = 1$ g/cm³. Atunci:

a) Soluţia de HCl are concentraţia .... %.

b) Pentru obţinerea unui litru din această soluţie sînt necesari .... cm³ de soluţie HCl 36,5% ($\rho = 1{,}18$ g/cm³).

c) În cei 20 cm³ soluţie HCl se vor găsi ..... g HCl pur.

2°. *a)* Proba de 10 cm³ soluţie NaOH diluată, conţine .....g NaOH pur.

b) Soluţia concentrată de NaOH va conţine .....g NaOH, şi ..... g apă, iar concentraţia procentuală a acesteia va fi .... %.

3°. Densitatea soluției concentrate de NaOH este $\rho = 1{,}11$ g/cm³, iar a celei diluate de NaOH poate fi considerată 1. Atunci:

a) Volumul soluției concentrate de NaOH va fi:

$V = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$

b) Masa soluției diluate de NaOH va fi:

$G = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$

c) Cantitatea de apă, necesară obținerii soluției diluate de NaOH va fi egală cu .... g.

d) Concentrația procentuală a soluției diluate de NaOH va fi egală cu ....%.

1.27. *Concentrația molară* a unei soluții (notată cu ....) se indică prin numărul de .... substanță dizolvată conținuți într-un litru de soluție.

Astfel, 1 l soluție NaCl 0,3 *m*, conține .... moli HCl, adică .... × .... g.

1.28. Să se completeze în tabelul de mai jos cantitățile de HNO_3 necesare obținerii a 1 000 cm³ soluție cu concentrația molară indicată($M_{HNO_3} = 63$).

$Moli \cdot l^{-1}$	1	0,1	1/100	2	1/2
g HNO_3					

1.29. Printre studenții anului I se numără și studentul *Gică Ghinionescu* căruia colegii îi spun *„Gică"*, iar amicii *„bătrînul Gică"* sau simplu *„bătrînul"* (ultima „nomenclatură" nu credem că are vreo legătură cu vîrsta).

Încă de la început *„Gică"* s-a remarcat prin rezultatele „deosebite" de ale majorității colegilor săi. (Sperăm că pe parcurs vă veți convinge singuri de aceasta.)

Astfel, la una dintre ședințele de lucrări practice de laborator, *Gică* trebuia să prepare 1 l, soluție apoasă de $CuSO_4$ 1 *m*.

Din dulapul cu chimicale, *Gică* a luat un borcan pe eticheta căruia scria:

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ p.a.

A calculat apoi, cu „multă atenție", masa moleculară a sulfatului de cupru:

$$M_{CuSO_4} = M_{Cu} + M_S + 4M_O = 64 + 32 + 4 \cdot 16 = 160$$

și a cîntărit 160 g substanță din borcan, pe care apoi a introdus-o într-un balon cotat de litru, iar după dizolvarea sării, a adus la semn cu apă distilată.

Se pare însă că „*Gică*" a avut „ghinion" (cel puțin așa pretinde el), întrucît la verificarea concentrației, de către asistent, soluția preparată nu avea nici pe departe concentrația 1 *m*.

a) Ați sesizat greșeala pe care a făcut-o *Gică*?

b) Care este concentrația reală a soluției preparate de amicul nostru *Gică*?

1.30. Pentru determinarea concentrației molare a unei soluții (molaritatea), se determină mai întîi cantitatea (în g) de substanță dizolvată care se găsește într-un litru de soluție, iar apoi se împarte la masa moleculară a substanței respective.

Se găsește astfel numărul de moli conținuți într-un litru de soluție. Deci, molaritatea unei soluții se exprimă în .... Astfel, dacă în 200 cm³ soluție se găsesc 12,6 g HNO_3 ($M_{HNO_3} = 63$) molaritatea soluției va fi:

$m = ...$

1.31. Dacă se notează:

m — molaritatea unei soluții (concentrația molară);
M — masa moleculară a substanței dizolvate;
Q — cantitatea, în grame, de substanță dizolvată în 1 000 cm³ (1 l) soluție,

care este relația ce se stabilește între aceste mărimi?

1.32. Pentru a obține 5 l soluție 0,1 *m* de HNO_3 se folosește o soluție HNO_3 42,92% ($\rho = 1{,}265$ g/cm³).

Au fost deci necesari .... cm³ soluție HNO_3 42,92%.

$m = ...$

1.33. Pentru a obține 5 l soluție de NaOH 2 *m* sînt necesare ...... g NaOH ($M_{NaOH} = 40$). Dacă aceasta se diluează pînă la 8 l, cu apă, molaritatea soluției devine:

$m = ...$

1.34. Între molaritățile și volumele unor soluții diferite ale acelorași substanțe, există un raport *(direct proporțional / invers proporțional)* deoarece între m_1 și m_2 și V_1 și V_2 se stabilește relația:

....

1.35. Un volum de 150 cm³ soluție H_2SO_4 2 *m* se diluează cu apă pînă la 3 l. În aceste condiții soluția obținută va avea molaritatea:

$m = ...$

1.36. Efectuîndu-se calculele necesare să se completeze tabelul de mai jos cu valorile corespunzătoare:

Substanță	HCl	KOH	NaCl	H_3PO_4	$Ca(OH)_2$	$Al_2(SO_4)_3$
Cantitate	... g	1 kmol	117 kg	0,1 moli	74 g	... kmoli
Volumul soluției	2 l	... dm³	1 000 l	... cm³	1 000 ml	25 m³
Molaritatea soluției (m)	0,1	$\frac{1}{2}$	....	$\frac{1}{100}$	......	10

1.37. Într-un pahar care conține o soluție de HCl 0,1084 *m* se adaugă 41 cm^3 apă obținîndu-se 500 cm^3 soluție.

În aceste condiții soluția rezultată va avea concentrația .... *m*.

1.38. Pentru a calcula molaritatea unei soluții, de o anumită concentrație procentuală, este necesară cunoașterea densității soluției. Aceasta va permite exprimarea soluției, din unități de masă, în unități de volum. Astfel, pentru a calcula molaritatea unei soluții de HCl 10% ($\rho = 1{,}05$ g/cm^3), se calculează mai întîi volumul a 100 g sol. HCl 10%;

$V =$ .... cm^3.

Cunoscîndu-se că acest volum conține 10 g HCl, atunci 1 000 cm^3 (1 l de soluție) vor conține:

$Q =$ .... g HCl/l,

iar molaritatea acestei soluții va fi:

$m =$ .... moli·l^{-1}.

1.39. Să se arate prin calcul cum se poate obține o soluție apoasă de NH_3 1 *m*, dintr-o soluție NH_3 12% ($\rho = 0{,}95$ g/cm^3).

1.40. În general, pentru o soluție oarecare în care:

a este concentrația procentuală a soluției:

ρ — densitatea soluției în g/cm^3;

M — masa moleculară a substanței dizolvate, molaritatea soluției va fi dată de relația:

$m =$ .... moli·l^{-1}.

1.41. Dintr-o soluție de HCl 13% ($\rho = 1{,}065$ g/cm^3) se prepară 50 ml soluție $\frac{1}{2}$ *m*. Deci, pentru aceasta vor fi necesari .... cm^3 HCl 13%.

1.42. O soluție KOH 20% ($\rho = 1{,}19$ g/cm^3) se tratează cu o soluție H_2SO_4 25% ($\rho = 1{,}18$ g/cm^3).

1°. Știindu-se că $M_{KOH} = 56$, iar $M_{H_2SO_4} = 98$:

a) Pentru soluția de KOH:

$m =$ .... moli·l^{-1}.

b) Pentru soluția de H_2SO_4:

$m =$ .... moli·l^{-1}

2°. Dacă se tratează 1 400 g soluție de hidroxid cu 784 g soluție de acid, să se arate (prin calcul):

a) După terminarea reacției, soluția are caracter *(acid/bazic/neutru)*;

b) Concentrația procentuală a soluției, în K_2SO_4 care se formează, este .... moli · l^{-1}.

3°. Dacă în urma neutralizării celor două soluții de la punctul 2° ar mai rămîne în soluție 1 mol KOH nereacționat, atunci să se calculeze:

a) Concentrația procentuală a soluției în KOH:

.... % KOH.

b) Molaritatea soluției în KOH:

$$m = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{ moli}\cdot\text{l}^{-1}$$

c) Volumul soluției de H_2SO_4 0,1 *m*, necesar neutralizării totale a hidroxidului din soluție:

$$V = \ldots\ldots\ldots\ldots$$

d) Molaritatea soluției totale după neutralizarea de la pct. 3°. *c)* în K_2SO_4:

$$m = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{ moli}\cdot\text{l}^{-1}$$

1.43. Indicînd numărul de moli de substanță dizolvată, conținuți în 1 000 g solvent, se exprimă raportul dintre ele prin *concentrație* .... Astfel, adăugînd la 1 000 g solvent 2 moli de NaI adică .... × .... g NaI, se obține o soluție cu concentrația ....

1.44. Se prepară o soluție 1 molală din 5,6 g KOH prin dizolvare în .... g H_2O. Se obțin deci .... g soluție.

1.45. Pentru neutralizarea unui acid, un chimist folosește 250 g soluție NaOH 2 molală. Au reacționat deci ..... g NaOH, restul de .... g fiind solventul (apa).

1.46. Un dezinfectant folosit în medicină în mod frecvent este „tinctura de iod" adică o soluție alcoolică de iod.

Dizolvînd 17,8 g iod în 200 cm^3 alcool ($\rho = 0{,}8\ g/cm^3$) se obțin ....g tinctură de iod cu concentrația .... %.

Să se calculeze concentrația molală a tincturii de iod. ($M_{I_2} = 254$)

1.47. În condiții de echilibru, la o temperatură anumită, cantitatea maximă de substanță care se poate dizolva într-o cantitate anumită de solvent (în mod curent în 100 g apă), se numește .... Cantitatea de substanță dizolvată în apă variază diferit cu temperatura, pentru diferite substanțe.

În tabelul dat în continuare sînt indicate concentrațiile soluțiilor saturate ale unor săruri la diferite temperaturi:

Compus	*Concentrația (solubilitatea)*	*Temperatura*, °C				
		0	20	40	60	80
NaCl	g/100 g soluție	26,31	26,47	26,79	27,16	27,74
	g/100 g apă					
KNO_3 ($M = 101$)	moli/1 000 g apă	1,32	3,12	6,32	10,89	16,73
	g/100 g apă					
$CuSO_4\cdot 5H_2O$	g/1 000 g apă	143	207	285	400	550
	g/100 g apă					

a) Să se completeze tabelul calculîndu-se solubilitatea sărurilor indicate.

b) Să se reprezinte grafic în diagrama 1.1 variația solubilității sărurilor cu temperatura.

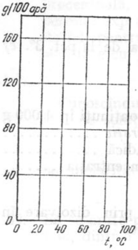


Fig. 1.1.

c) Să se urmărească pe diagramă variația solubilității sărurilor cu temperatura și să se stabilească, pentru fiecare temperatură, ordinea solubilității sărurilor considerate:

0°C: .... < .... < .... ;

20°C: .... < .... < .... ;

40°C: .... < .... < .... ;

60°C: .... < .... < .... ;

80°C: .... < .... < ....

1.48. *Echivalentul gram,* Eq-g (sau *valul*), reprezintă cantitatea în grame dintr-o substanță care se combină cu (sau poate înlocui) un mol de protoni, un mol de electroni sau o cantitate echivalentă cu acestea.

Pentru calcularea echivalentului unei substanțe trebuie să se țină seama de reacția chimică la care participă substanța respectivă.

Astfel, în cazul reacțiilor cu schimb de protoni (H^+) echivalentul se definește ca fiind cantitatea de substanță care poate schimba un mol de protoni. Atunci, pentru reacțiile:

$$(1)\ H_3PO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$$

$$(2)\ H_3PO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + 2H_2O$$

echivalentul acidului fosforic va fi:

$$E_{(1)} = \ldots\ldots\ldots\ldots;$$

și respectiv:

$$E_{(2)}\ \ldots\ldots\ldots\ldots,$$

deoarece H_3PO_4 a schimbat în reacțiile de mai sus, ... și respectiv ....protoni.

1.49. *a)* Echivalentul în cazul bazelor, se află prin împărțirea masei moleculare a bazei respective la numărul de protoni ce pot fi acceptați de bază într-o reacție de neutralizare spre a trece în acidul conjugat respectiv (v. și Cap. 2, 2.1 — 2.8.). Astfel, într-o reacție de neutralizare a hidroxidului de calciu:

$$2OH^- + 2H^+ \longrightarrow 2H_2O$$

Atunci:

$$E_{Ca(OH)_2} = \ldots\ldots\ldots\ldots$$

deoarece au fost acceptați .... moli de protoni.

b) Echivalentul sărurilor reprezintă raportul dintre masa moleculară și suma produselor dintre numărul și valența tuturor cationilor. Astfel:

$$E_{Fe_2(SO_4)_3} = \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots ;$$

iar:

$$E_{K_2HPO_4} = \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots$$

1.50. În cazul reacțiilor cu schimb de electroni (redox) echivalentul reprezintă cantitatea de substanță care reacționează cu un mol de electroni. Aceasta se calculează prin împărțirea masei moleculare a substanței la numărul de electroni schimbați în procesul redox la care participă. Astfel, $FeSO_4$ într-o reacție de tipul:

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + 1\,e^-$$

va avea:

$$E_{FeSO_4} = \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots$$

iar K_2CrO_4, într-o reacție de tipul:

$$Cr^{6+} + 3e^- \longrightarrow Cr^{3+}$$

va avea:

$$E_{K_2CrO_4} = \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots$$

1.51. Prin numărul de echivalenți-gram (vali) de substanță dizolvată, conținuți într-un litru de soluție, se indică concentrația .... (sau ....) a unei soluții.

Astfel, 1 l soluție HCl 0,1 *n* conține .... echivalenți-gram HCl, adică .... × .... g HCl, iar 1 l soluție H_2SO_4 0,1 *n* conține .... × .... g H_2SO_4.

$(M_{HCl} = 36{,}5;\ M_{H_2SO_4} = 98)$.

1.52. Pentru a determina normalitatea *n* a unei soluții, se determină mai întîi cantitatea (în g) de substanță dizolvată *Q*, care se găsește într-un litru de soluție (1 000 cm^3), iar apoi se împarte la masa echivalentă, *E*, a substanței respective în reacția la care participă. Astfel, se găsește numărul de .... conținuți într-un litru de soluție. Atunci, normalitatea soluției se exprimă în ....

1.53. Dacă se notează:
n — normalitatea unei soluții:
Q — cantitatea de substanță dizolvată, exprimată în grame, conținută în 1 000 cm^3 soluție;
E — masa echivalentă a substanței dizolvate, atunci conform definiției normalității, între aceste mărimi există relația: ....
Întrucît masa echivalentă:

$$E = M/r,$$

în care:
M este masa moleculară;
r — numărul la care se împarte masa moleculară pentru a obține echivalentul substanței respective dintr-o anumită reacție (numărul de ioni de hidrogen, de hidroxil, de electroni sau echivalentul acestora) atunci:

$$n = \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots$$

1.54. Soluțiile de HCl se pot prepara cu diferite normalități. Să se completeze în tabelul următor, cantitățile de HCl ($M = 36,5$) necesare preparării a 1 000 cm^3 soluție.

Normalitate n	0,01	1/10	1/2	1	2
g HCl					

1.55. Un balon cotat cu capacitatea de 250 cm^3 este umplut cu o soluție de Na_2CO_3 preparată din 6,625 g Na_2CO_3 anhidru. În acest caz, concentrația soluției este .... *n*.

1.56. Efectuîndu-se calculele necesare să se completeze tabelul de mai jos cu valorile corespunzătoare:

Substanță	HCl	KOH	NaCl	H_3PO_4	$Ca(OH)_2$	$Al_2(SO_4)_3$
Cantitate	... g	1 kmol	117 kg	0,1 moli	74 g	... kmol
Volumul soluției	2 l	... dm^3	1 000 l	... cm^3	1 000 ml	25 m^3
Normalitatea soluției (n)	0,1	$\frac{1}{2}$	....	$\frac{1}{100}$	....	10

1.57. Volumele egale a două soluții de CH_3COOH, avînd concentrațiile 1 *m* și respectiv 1,25 *n*, sînt aduse prin adăugare de apă la soluții cu concentrația $\frac{1}{2}$ *n*.

În acest caz raportul între cantitățile de apă folosite va fi:......

1.58. În funcție de reacția la care participă substanța respectivă, normalitatea este diferită. Astfel, permanganații alcalini, sînt oxidanți atît în soluție acidă cît și în soluție neutră (slabă acidă) sau bazică.

În 500 cm^3 soluție, se găsesc 1,58 g $KMnO_4$ ($M_{KMnO_4} = 158$):

a) In mediul acid, MnO_4^- acționează conform reacției:

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

atunci, normalitatea soluției în aceste condiții va fi:

$$n = \ldots\ldots\ldots\ldots \text{ vali}\cdot l^{-1};$$

b) In mediul slab acid, MnO_4^- acționează conform reacției:

$$MnO_4^- + 4\,H^+ + 3\,e^- \rightleftarrows MnO_2 + 2H_2O$$

atunci:

$$n = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{ vali}\cdot l^{-1}.$$

c) In mediul bazic, MnO_4^- acționează conform reacției:

$$MnO_4^- + e^- \rightleftarrows MnO_4^{2-}$$

atunci:

$$n = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{ vali}.l^{-1}.$$

1.59. La reacții de același fel, soluții cu normalități egale conțin cantități echivalente de substanțe, în volume egale de soluție. Astfel, 1 000 cm^3 KOH 0,1 *n* neutralizează 1 000 cm^3 HCl 0,1 *n*. Atunci între normalitățile n_1 și n_2 ale unor soluții și volumele reactante V_1 și respectiv V_2 ale acestora, se stabilește relația: ....

Deci, normalitățile a două soluții sînt *proporționale/invers proporționale*) cu volumele reactante.

1.60. Într-un vas se găsesc 500 cm^3 soluție NaOH, 20 cm^3 din această soluție se neutralizează cu 25 cm^3 soluție HCl 0,1 *n*.

a) Concentrația soluției de hidroxid este deci egală cu ...... *n*.

b) Pentru a obține o soluție NaOH cu concentrația exactă 0,1 *n*, în vas va trebui să se adauge .... cm^3, apă iar volumul soluției ajunge la .... cm^3.

1.61. 1 500 cm^3 soluție H_2SO_4 6 *n* ($\rho = 1,174$ g/cm^3) se neutralizează cu 4 294 cm^3 soluție NaOH 2 *m* ($\rho = 1,0735$ g/cm^3).

a) Să se calculeze concentrația procentuală a soluției finale.

b) Soluția finală are un caracter *(neutru/acid/bazic)*.

($M_{H_2SO_4} = 98$; $M_{NaOH} = 40$)

1.62. Într-o soluție de H_2SO_4 diluat se dizolvă 2,88 g fier tehnic iar soluția rezultată este redusă total la $FeSO_4$ (pe coloană de amalgam de cadmiu) și diluată la 400 cm^3. Din această soluție, 20 cm^3 se titrează cu 25 cm^3 soluție $KMnO_4$ 0,1 *n* conform reacției:

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

a) Soluția diluată de $FeSO_4$ are normalitatea

$n =$ ....

b) În fierul tehnic luat în probă, procentul de Fe a fost de .... %.

1.63. În cursul unei lucrări practice de chimie analitică în timp ce amicul nostru *Gică Ghinionescu* se pregătea să-și prepare o soluție de oxidant pentru efectuarea unei titrări redox, asistentul i-a pus lui *Gică* următoarea problemă:

„Să presupunem (adăugăm noi „prin absurd") că, după terminarea facultății, vei ajunge „șeful" unui laborator de analize, în care se efectuează zilnic un număr mare de analize de determinare a ferului prin titrări redox în mediu acid. Cunoscînd că, costul unui kilogram de $K_2Cr_2O_7$ p.a. este 290 lei, iar al unui kilogram de $KMnO_4$ p.a. 370 lei, pe care dintre acești reactivi îl vei comanda cu precădere pentru aprovizionarea laboratorului?"

($M_{K_2Cr_2O_7} = 294$; $M_{KMnO_4} = 158$)

„Bicromatul de potasiu" a răspuns fără ezitare *Gică*.

„Aș fi preferat un răspuns de *analist econom* în locul unuia de *contabil econom*".

„Ce-o fi vrut să spună asistentul?" se întreba *Gică*.

Ați putea lămuri dvs. această situație?

1.64. Cunoscînd concentrația procentuală a unei soluții se poate calcula normalitatea ei și invers, știind care este densitatea soluției respective (se exprimă soluția din unități de masă în unități de volum și invers). Astfel, concentrația 20% a unei soluții de H_2SO_4 ($\rho = 1,14$ g/cm^3) se poate exprima prin normalitate, calculînd întîi volumul a 100 g soluție H_2SO_4 20%.

$V =$ .... cm^3.

Deoarece volumul calculat conține 20 g H_2SO_4, 1 000 cm^3 (1 l) vor conține:

$Q =$ .... g H_2SO_4/l,

normalitatea soluției fiind:

$n =$ .... vali/l.

1.65. Într-un balon cotat de 50 cm^3 se introduc 3 cm^3 soluție H_2SO_4 10% ($\rho = 1,07$ g/cm^3) și se aduce la semn cu apă.

Se cere:

a) normalitatea soluției inițiale

$n =$ ....

b) normalitatea soluției finale

$n =$ ....

1.66. În general dacă se notează:

a — concentrația procentuală a unei soluții;
ρ — densitatea soluției în g/cm^3;
E — echivalentul substanței dizolvate în reacția respectivă;
atunci normalitatea soluției este dată de relația:

$n =$ .... vali·l^{-1}.

Înlocuind: $E = \dfrac{M}{r}$ (v. 1.53.) se obține:

$n =$ ....

1.67. Care este relația ce există între normalitatea și molaritatea unei soluții?

$n =$ ....

1.68. Pentru obținerea a 2 l soluție de H_3PO_4, s-au folosit 19,6 g din această substanță ($M_{H_3PO_4} = 98$).

a) Molaritatea soluției este deci:

$m =$ .... moli·l^{-1}

b) Normalitatea soluției este:

$n =$ .... vali·l^{-1}.

1.69. O cantitate de 3,92 g soluție concentrată de H_2SO_4, se diluează cu apă pînă la 200 cm^3. O probă de 5 cm^3 din această soluție se tratează cu o soluție de $BaCl_2$ 0,02 n, care precipită cantitativ 0,1165 g $BaSO_4$.

Cunoscînd: $M_{H_2SO_4} = 98$; $M_{BaCl_2} = 208$; $M_{BaSO_4} = 233$, se cere:

1°. Cantitatea de $BaCl_2$ necesară precipitării totale a acidului sulfuric din probă,

a) .... g $BaCl_2$.

b) ....cm^3 soluție $BaCl_2$ 0,02 *n*.

2°. Pentru soluția diluată de acid sulfuric:

a) Normalitatea $n =$ .... vali·l^{-1}.

b) Molaritatea $m =$ .... moli·l^{-1}.

3°. Pentru soluția concentrată, a cărei densitate $\rho = 1,4$ g/cm^3:

a) Concentrația procentuală

$a =$ ....%.

b) Volumul soluției:

$V =$ .... cm^3.

c) Concentrația normală:

$n =$ .... vali·l^{-1}

d) Concentrația molară:

$m =$ .... moli·l^{-1}.

1.70. O cantitate de 1,6410 g fier tehnic se dizolvă cu 73,77 g soluție H_2SO cu $\rho = 1,08$ g/cm^3 (în absența aerului).

Soluția obținută și care conține $FeSO_4$ și H_2SO_4 în exces, se completează cu apă, într-un balon cotat, pînă la 250 cm^3

1°. O probă de 50 cm^3 din această soluție se folosește la determinarea Fe^{2+}, prin titrare cu o soluție $KMnO_4$ 0,5 *n* în mediu acid (v. și problema **1.58**).

a) Pentru prepararea a 100 cm^3 soluție $KMnO_4$ 0,5 *n* vor fi necesare:

.... g $KMnO_4$. ($M_{KMnO_4} = 158$)

b) Pentru obținerea mediului acid al reacției, probei i se adaugă 10 cm^3 soluție H_2SO_4 care conține 0,228 g H_2SO_4/cm^3 (concentrația exprimată în g substanță conținută în 1 cm^3 poartă numele de *titru, T*). Concentrația procentuală a acestei soluții este .... % ($\rho = 1,14$ g/cm^3). Molalitatea acestei soluții de acid este egală cu .... moli/kg dizolvant ($M_{H_2SO_4} = 98$).

c) La titrare s-au consumat 11,12 cm^3 soluție $KMnO_4$ 0,5 *n*. Atunci, în probă se găsesc .... g Fe ($M_{Fe} = 56$).

d) Fierul tehnic analizat, are deci un conținut de .... % impurități.

2°. O altă probă de 20 cm^3 din soluția din balonul cotat se folosește pentru determinarea excesului de H_2SO_4 prin tratare cu o soluție $BaCl_2$ ($M_{BaCl_2} = 208$). Dacă precipitatul obținut cîntărește 1,165 g, atunci prin calcul rezultă că:

a) La precipitarea întregii cantități de H_2SO_4 din balon s-ar obține .... moli $BaSO_4$ ($M_{BaSO_4} = 233$).

b) Dacă 12,5 cm^3 soluție de $BaCl_2$ precipită întreaga cantitate de acid din probă atunci concentrația molară a soluției de $BaCl_2$ este:

$m =$ moli·l^{-1}

c) Pentru obținerea a 1 l din soluția de $BaCl_2$ au fost necesare:

.... g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

$(M_{BaCl_2 \cdot 2H_2O} = 244)$

d) Cantitatea de H_2SO_4 (în exces) din balon este de .... g, iar pentru dizolvarea fierului s-au consumat .... g H_2SO_4.

e) Concentrația procentuală a soluției de acid folosită la dizolvarea fierului este de .... %, iar volumul acestei soluții este:

$V =$ .... cm^3.

f) Soluția de acid utilizată pentru dizolvarea fierului are concentrația molară și respectiv normală:

$m =$ .... $moli \cdot l^{-1}$,

$n =$ .... $vali \cdot l^{-1}$.

• Echilibrul chimic

1.71. Reacțiile chimice, în care la sfîrșitul procesului, reactanții s-au transformat în întregime în produși de reacție se numesc .... , sau practic ....

1.72. În cazul reacțiilor ireversibile, reactanții se transformă în produși de reacție într-o proporție care tinde către .... %. Din aceste motive, în cazul ecuațiilor chimice ale reacțiilor ireversibile, între reactanții R, și produșii de reacție, P, se pune semnul .... Atunci:

rR .... pP

în care r și p reprezintă coeficienții pentru reactanți și respectiv produși de reacție.

1.73. În sisteme izolate de spațiul înconjurător, reacțiile practic totale (ireversibile) sînt cauzate de faptul că din sistemul respectiv se îndepărtează cel puțin unu dintre produși, sub formă de:

1) .... ; Ex. ....
2) .... ; Ex. ....
3) .... ; Ex. ....

Să se indice alăturat și cîte un exemplu pentru fiecare categorie de reacție.

1.74. Unele reacții chimice după ce au pornit, par, la un moment dat, a se opri, iar în sistemul respectiv se vor găsi pe lîngă produșii de reacție formați și reactivii nereacționați. O astfel de reacție chimică se numește .... , iar între reactanții și produșii de reacție se stabilește un .... (dacă condițiile exterioare rămîn constante).

Acesta se notează cu semnul $\rightleftharpoons$.

1.75. La temperatură constantă, o reacție reversibilă poate fi scrisă sub forma:

$$rR \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftarrows}} pP$$

Aceasta poate fi considerată ca fiind compusă din două semireacții în sensuri opuse:

(1) ....,

care decurge de la .... la ....
și care se numește reacție ....;

(2) ....

care decurge de la ...., la .... și care se numește reacție ....

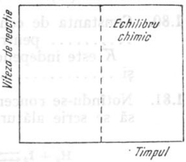


Fig. 1.2.

1.76. Într-o reacție reversibilă, la echilibru, viteza reacției directe, v_1, devine .... cu viteza reacției inverse v_2.

Ținîndu-se cont de variația în timp a celor două viteze de reacție, să se reprezinte grafic în diagrama 1.2, cinetica reacțiilor reversibile.

1.77. Într-o reacție reversibilă de tipul:

$$aA + bB \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftarrows}} cC + dD$$

notîndu-se concentrațiile (date în moli/l) prin [ ], vitezele reacțiilor directă și inversă sînt:

$$v_1 = \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots ;$$

$$v_2 = \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots$$

La echilibru vitezele reacțiilor (1) și (2) *(încetează/nu încetează)*. Este vorba deci de un echilibru .... în care ($v_1 = v_2 = 0/v_1 = v_2/v_1 \neq v_2$).

1.78. În cazul reacției chimice reversibile:

$$aA + bB \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftarrows}} cC + dD$$

la echilibru, cînd $v_1 = v_2$, rezultă:

$$\dots\dots\dots = \dots\dots\dots$$

sau notîndu-se raportul constantelor de viteză:

$$\frac{k_1}{k_2} = K,$$

se obține:

$$K = \dots\dots\dots\dots\dots\dots$$

Această expresie reprezintă *legea echilibrului chimic* sau *legea* ...., iar K se numește ....

1.79. *Legea acțiunii maselor* arată că: într-o reacție reversibilă, la echilibru pentru o temperatură constantă, produsul concentrațiilor substanțelor care ...., raportat la produsul concentrațiilor substanțelor care ...., este o constantă (K).

1.80. Constanta de echilibru, K, a unei reacții reversibile, este o mărime .... pentru fiecare reacție.

K este independentă de .... și variază cu .... și .... de reacție.

1.81. Notîndu-se concentrațiile la echilibru (date în moli. l^{-1}) prin ...... să se scrie alăturat expresia constantei de echilibru pentru reacția:

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows HI + HI; \quad K = \frac{\dots\dots\dots\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots\dots\dots\dots}.$$

Deci, în expresia constantei de echilibru, fiecare concentrație se ridică la o putere egală cu numărul .... din fiecare substanță.

1.82. Echilibrele chimice la care participă mai multe faze se numesc echilibre *(omogene/heterogene)*.

În cazul acestor echilibre, concentrațiile componentelor solide sau lichide pure sînt constante pentru o temperatură dată și deci pot fi înglobate în constantele de echilibru. Astfel, spre exemplu, în cazul echilibrului:

$$Fe_3O_4(s) + 4H_2(g) \rightleftarrows 3Fe(s) + 4H_2O(g)$$

constanta de echilibru are forma:

$$K = \frac{\dots\dots\dots\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots\dots\dots\dots}.$$

1.83. Să se scrie expresiile constantelor de echilibru pentru următoarele echilibre chimice (g, s și aq, se referă la gaz, solid și respectiv soluție apoasă).

1) $SO_2(g) + NO_2(g) \rightleftarrows SO_3(g) + NO(g)$; $K =$ ....

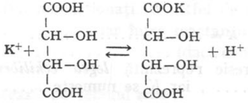
2) $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \rightleftarrows Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$; $K =$ ....

3) $CaCO_3(s) \rightleftarrows CaO(s) + CO_2(g)$; $K =$ ....

1.84. Echilibrele chimice în soluție sînt cel mai mult utilizate în analiza chimică.

Caracterul mobil al echilibrului chimic explică posibilitatea deplasării acestuia într-un sens sau altul prin introducerea unei noi cantități sau sustragerea unei cantități dintr-un component al speciilor participante la echilibru.

a) Să se propună o posibilitate de deplasare a echilibrului de mai jos, spre formarea tartratului acid de potasiu:



b) Ce se întîmplă cu echilibrul de la pct. *a)* dacă se mărește aciditatea soluției?

1.85. Care este efectul schimbărilor de condiții indicate sub fiecare din următoarele sisteme de echilibru:

1) $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$
Adăugare de SO

2) $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$
Scăderea presiunii

3) $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$
Creșterea temperaturii

4) $CH_4 + Cl_2 \rightleftarrows CH_3Cl(g) + HCl$
Creșterea presiunii

5) $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$
Scăderea temperaturii

6) $NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$
Adăugare de KOH

7) $NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH^+_4 + OH^-$
Adăugare de HCl

8) $Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl$
Adăugare de NH_3

1.86. Considerîndu-se echilibrul:

$$NH_3 + H_3O^+ \rightleftarrows NH_4^+ + H_2O$$

să se arate care este efectul produs asupra concentrației ionilor H_3O^+ prin:

a) Adăugare de acid clorhidric,
b) Adăugare de clorură de amoniu,
c) Adăugare de hidroxid de potasiu,
d) Adăugare de clorură de sodiu,
e) Adăugare de apă.

1.87. Să se indice cîte o posibilitate de a deplasa echilibrele de mai jos către direcția indicată sub fiecare echilibru:

1) $Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl$
Dreapta

2) $Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl$
Stînga

3) $Cr_2O_7^{2-} + 3H_2O \rightleftarrows 2CrO_4^{2-} + 2H_3O^+$
Dreapta

4) $Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftarrows [Cu(NH_3)_4]^{2+}$
Stînga

5) $Al^{3+} + 6OH^- \rightleftarrows [Al(OH)_6]^{3-}$
Stînga

● **Soluţii de electroliţi**

1.88. Toate substanţele care într-o anumită stare (solidă, lichidă, soluţie sau topitură) conţin ioni capabili a transporta .... se numesc ....

Spre deosebire de aceştia ...., nu conduc curentul electric. Din această ultimă categorie fac parte în special compuşii *(anorganici/organici)*.

1.89. Transportul electricităţii prin electroliţi (în soluţie sau topitură) are loc prin intermediul *(electronilor/ionilor/moleculelor)* care pot fi de două feluri:

....

....

1.90. *Cationii* sînt ioni încărcaţi cu una sau mai multe sarcini *(pozitive/negative)*, iar *anionii* sînt ioni încărcaţi cu una sau mai multe sarcini ....

1.91. Din punct de vedere electric, electroliţii sînt *(pozitivi/neutri/negativi)*, deoarece totalitatea sarcinilor electrice ale cationilor este .... cu totalitatea .... ale ....

Să se explice acest lucru în cazul electroliţilor:

$NaCl$ şi Na_2SO_4.

1.92. În funcţie de numărul şi valenţa ionilor cuprinşi în compusul respectiv, electroliţii pot fi împărţiţi în mai multe clase:

1) Electroliţi ...., ai căror compuşi conduc curent electric prin intermediul a cîte doi ioni.

2) Electroliţi ...., ai căror compuşi conduc curentul electric prin intermediul a cîte trei ioni.

3) Electroliţi ...., ai căror compuşi conduc curentul electric prin intermediul a cîte patru ioni.

1.93. Se dau următorii electroliţi:

$NaCl$; $CuSO_4$; $Fe(NO_3)_3$; $CaCl_2$
$FeSO_4$; Hg_2Cl_2; H_3PO_4; $ZnCO_3$
K_2SO_4; $(NH_4)_2S$; $K_3[Fe(CN)_6]$

Să se propună, în funcţie de compoziţia fiecăruia, locul pe care trebuie să-l ocupe în tabelul:

Electroliţi		
binari	*ternari*	*cuaternari*

(Se va indica şi felul ionilor.)

1.94. Conductibilitatea electroliților fiind datorată .... atunci „tăria" unui electrolit constă în capacitatea acestuia de a contribui, cu un procent cît mai mare de ioni care să participe efectiv la transportul curentului electric.

În funcție de aceasta, electroliții pot fi împărțiți în:

1) ....;

2) ....

1.95. Se dau următorii electroliți:

HCN, KNO_3, $ZnCl_2$, HBr, H_2CO_3, $NaOH$, H_2S, $AgNO_3$, $Hg_2(NO_3)_2$, NH_3.

Să se indice care dintre aceștia sînt electroliți tari și care electroliți slabi.

1.96. Clasificarea electroliților în *tari* și *slabi* nu este absolută, între aceste două categorii putînd exista și termenii de tranziție numiți electroliți ....

Apartenența unui electrolit la una din aceste categorii este funcție de diferiți factori, dintre care cel mai important este natura .... chimice.

• Ionizare. Grad de ionizare

1.97. În anumite condiții moleculele unor compuși chimici se pot desface (scinda) în particule mai mici (molecule, atomi, ioni).

De exemplu:

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

$$I_2 \rightleftharpoons 2I$$

$$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$$

Acest fenomen poartă numele general de ....

În cazul soluțiilor și uneori topiturilor de electroliți, deoarece desfacerea acestora duce la formarea ...., fenomenul se numește ....;

1.98. *a)* În cazul compușilor ionici utilizarea termenului de „ionizare" este improprie. De ce?

b) Compușii ionici, găsindu-se în toate stările de agregare, total .... fac parte din categoria electroliților *(tari/slabi/intermediari)*

1.99. Hidroxidul de sodiu este un compus ionic, deci total ionizat:

$$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$$

Atunci, într-un l soluție care conține $1,5 \cdot 10^{-3}$ moli NaOH se găsesc:

1) .... moli Na^+;

2) .... moli OH^-.

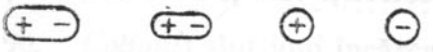
1.100. În cazul electroliților formați din molecule polare, în soluție apoasă, fenomenul ionizării are loc prin parcurgerea cîtorva etape:

I. Moleculele polare ale apei sînt *(atrase/respinse)* de moleculele polare ale electrolitului prin polii de *(același semn/semn contrar)*.

II. Din cauza .... electrostatice dintre moleculele apei și ale electrolitului are loc .... moleculelor electrolitului în .... Se produce deci ....

III. Moleculele apei înconjoară ionii formați producînd .... acestora.

a) Indicîndu-se moleculele polare ale electrolitului, ale apei și respectiv ale ionilor, prin simbolurile din figura 1.3., să se arate sub forma unei scheme mecanismul ionizării moleculelor polare ale electroliților.



1 2 3 4

Fig. 1.3. Simbolizarea unor molecule sau ioni: *1* — molecula polară a unui electrolit; *2* — molecula apei; *3* — cation; *4* — anion.

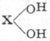
b) Ce se poate spune despre substanțele ale căror molecule sînt nepolare?

1.101. Procesul ionizării electroliților în soluție se poate explica prin acțiunea moleculelor polare de .... sau alt .... polar asupra electroliților dizolvați.

Să se discute procesul ionizării în cazul dizolvării în soluție a compușilor:

1) NaCl; *2)* HCl; *3)* $KHSO_4$

1.102. Se dă un electrolit sub forma generală:



în care:

1) $X = Ca^{2+}$;

2) $X = SO_2$;

3) $X = Zn^{2+}$.

a) Să se discute procesele ce au loc la dizolvarea în apă a acestor compuși.

b) Din examinarea proceselor de la punctul *a)*, ce concluzie generală se poate trage, cu privire la ionizarea diferitelor tipuri de molecule ce conțin legături de valență variate.

c) Substanțele, ca electroliții de tipul 3), se numesc .... Să se indice și alți electroliți de acest fel.

Ex.: ....

1.103. Acidul clorhidric face parte din categoria electroliților tari. Atunci, într-o soluție HCl, 0,001 *m*, concentrația ionilor H_3O^+ este:

$[H_3O^+] =$ .... $moli \cdot l^{-1}$.

1.104. Care este concentrația ionilor Ba^{2+} și OH^- într-o soluție de $Ba(OH)_2$ 0,3 *m*?

$[Ba^{2+}] =$ .... ; $[OH^-] =$ ....

1.105. Pentru o anumită concentrație, starea echilibrului unui electrolit, poate fi caracterizată cantitativ prin intermediul ...., care se notează cu ....

1.106. Dacă se notează:
α — gradul de ionizare;
N — numărul total de molecule dizolvate inițial;
N' — numărul de molecule ionizate;
atunci gradul de ionizare al unui electrolit se definește prin relația:

....

Ținîndu-se cont că: $\frac{N}{V} = C$ și $\frac{N'}{V} = C'$ în care: V este volumul soluției, iar C și C' sînt concentrațiile speciilor respective în moli la 1 l soluție, gradul de ionizare devine:

....

Cînd toate moleculele electrolitului sînt ionizate, ca în cazul electroliților *(tari/slabi/intermediari)*:

$\alpha =$ ....

Cînd gradul de ionizare $\alpha = 0$ înseamnă că avem de-a face cu *(electroliți/neelectroliți)*

Deci:

.... $< \alpha \leqslant$ ....

1.107. Produsul .... reprezintă procentul de molecule ionizate (moli substanță ionizată din 100 moli substanță inițială). Pentru o serie de soluții de electroliți de concentrație 0,1 *n*, să se completeze, în tabelul alăturat, procentul (%) moleculelor ionizate.

Nr.	*Electrolitul*	α	%
1)	HCl	0,92	
2)	H_2CO_3	0,017	
3)	HCN	0,0001	
4)	H_2O	$2 \cdot 10^{-9}$	
5)	KOH	0,89	
6)	KCl	0,86	

1.108. Prin diluarea soluției unui electrolit, concentrația în ioni *(scade/crește)* iar posibilitatea molarizării acestora (adică ....) se *(mărește/micșorează)*. În aceste condiții rezultă că gradul de ionizare *(depinde/nu depinde)* de .... electrolitului.

1.109. Acidul azotos este un electrolit slab, care în soluție se ionizează parțial conform echilibrului:

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \rightleftarrows \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Într-o soluție de HNO_2 0,1 *m* la 25°C, numărul moleculelor ionizate dintr-un litru de soluție este $C' = 0{,}0065$.

Atunci, la echilibru:

$[H^+] = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$ $moli \cdot l^{-1}$;

$[NO_2^-] = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$ $moli \cdot l^{-1}$;

$[HNO_2] = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$ $moli \cdot l^{-1}$;

iar gradul de ionizare (procentual este):

$$100 \cdot \alpha = \ldots\ldots\ldots\ldots = \ldots\ldots\ldots\ldots \%.$$

1.110. În tabelul alăturat sînt date gradele de ionizare, ale HNO_3 și HCN la două concentrații diferite:

Concentrația	α	
	HNO_3	HCN
n/2	0,862	0,00005
n/1 000	0,997	0,0011

Ce concluzie se poate trage din cercetarea acestor date?

1.111. Gradul de ionizare, al soluțiilor electroliților de concentrație 0,1 *n*, este uneori utilizat ca o măsură a tăriei electroliților. Să se completeze tabelul dat în continuare, indicîndu-se și cîte unu sau mai multe exemple cunoscute.

Nr.	*Tipul electroliților*	*Procentul de ionizare al sol. 0,1 n*	*Exemple*
1)		30 – 100%	
2)		5 – 30%	
3)		5%	

1.112. În *V* l soluție se găsesc dizolvați *N* moli electrolit slab de tipul AB. În soluție acest electrolit se găsește parțial ...., conform echilibrului (v. și 1.77 – 1.80):

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \rightleftarrows \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Caracterizat de constanta:

$$K = \frac{\ldots\ldots\ldots\ldots}{\ldots\ldots\ldots\ldots}$$

Concentrațiile la echilibru ale celor doi ioni formați sînt .... Deci:

$$[A^+] = \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots$$

Gradul de ionizare fiind $\alpha = \frac{N'}{N}$, atunci numărul de moli electrolit AB ionizat N', va fi:

$$N' = \dots\dots\dots\dots\dots$$

În funcție de această valoare, dacă se raportează la un litru de soluție:

$$[A^+] = [B^-] = \dots\dots\dots\dots\dots \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

La echilibru, numărul moleculelor neionizate este egal cu diferența dintre numărul total și numărul de molecule ionizate $(N-N')$, sau ținîndu-se cont de α:

$$(N-N') = \dots\dots\dots\dots = \dots\dots\dots\dots$$

și raportîndu-se la 1 l soluție:

$$[AB] = \dots\dots\dots\dots\dots\dots \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

Înlocuindu-se valorile: $[A^+]$, $[B^-]$ și $[AB]$ în expresia constantei, aceasta devine:

$$K = \frac{\dots\dots\dots\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots\dots\dots\dots}.$$

Dar, concentrația soluției:

$$C = \frac{N}{V},$$

atunci:

$$K = \frac{\dots\dots\dots\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots\dots\dots\dots}.$$

Această expresie reprezintă *legea diluției a lui* O s t w a l d și arată dependența constantei de echilibru de .... și de .... a electrolitului.

1.113. Acidul fluorhidric face parte din categoria electroliților medii (intermediari).

1) HF se ionizează parțial conform echilibrului:

$$\dots\dots\dots\dots\dots\dots \rightleftharpoons \dots\dots\dots\dots\dots\dots$$

caracterizat de constanta:

$$K = \frac{\dots\dots\dots\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots\dots\dots\dots}.$$

2) În funcție de C, C' și α, la echilibru:

$$[H^+] = [F^-] = \dots\dots\dots\dots\dots$$

$$[HF] = \dots\dots\dots\dots\dots\dots$$

3) Constanta de ionizare capătă forma:

$$K = \dots\dots\dots\dots\dots;$$

sau înlocuindu-se $C = 1/V$:

$$K = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

care reprezintă expresia legii .... a lui O s t w a l d.

4) La 18°C, o soluție HF 0,1 *m* are gradul de ionizare 8,5%, atunci constanta de ionizare are valoarea $K = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$

1.114. În cazul electroliților slabi, în care $\alpha <$ .... valoarea $1 - \alpha \simeq$ ...., atunci expresia legii diluției a lui O s t w a l d:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{(1-\alpha)},$$

devine:

$$K = \frac{\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots}{\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots}.$$

Această relație arată că, constanta de ionizare *(depinde/nu depinde)* de diluție.

1.115. Electroliții slabi ($\alpha < 0,05$) ionizează în soluție într-o proporție < .... %. Atunci, efectuîndu-se aproximația $1 - \alpha \simeq$ .... să se completeze tabelul:

Nr.	*Electrolitul*	*Echilibrul de ionizare*	α	C	K
1)	HCN	....	0,0001	0,1 *m*	....
2)	....	$\ldots \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$	....	0,2 *m*	$9,8 \cdot 10^{-8}$
3)	H_3PO_4	$\ldots \rightleftharpoons \ldots + PO_4^{3-}$	$7 \cdot 10^{-6}$	....	$4,9 \cdot 10^{-13}$

1.116. În 250 cm³ soluție se găsesc 3 g acid acetic ($K = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

1°. *a)* Concentrația soluției de acid acetic:

$$C_1 = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

b) Gradul de ionizare:

$$\alpha = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \%.$$

2°. Soluției inițiale i se adaugă 0,75 l apă. Atunci:

a) Concentrația soluției devine:

$$C_2 = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

b) Concentrațiile la echilibru ale speciilor chimice existente în soluția diluată sînt:

$$[H^+] = [CH_3COO^-] = \ldots\ldots\ldots\ldots ;$$
$$[CH_3COOH] = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

c) Gradul de ionizare devine:

$$\alpha = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \%.$$

3°. Prin diluarea soluției de acid acetic de patru ori, gradul de ionizare se *(mărește/micșorează)* de .... ori.

* **Activitatea ionilor în soluție**

1.117. Pentru ca o reacție chimică să aibă loc este necesar ca în soluție, speciile reactante să vină în contact. Cu cît raza ionilor este mai mare cu atît forța de frînare a mediului este mai *(mare/mică)* și deci, viteza de deplasare a ionilor *(scade/crește)*.

1.118. Deplasarea ionilor prin soluție este îngreunată și de „atmosfera ionică" de semn contrar, care se creează în jurul acestora, diminuînd astfel și reactivitatea ionilor respectivi. Doar la „diluție infinită", ionii pierd total atmosfera ionică putîndu-se deplasa liber prin soluție.

Se poate vorbi deci de o *concentrație ionică reală* a soluțiilor și de o alta *activă* sau *activitate (a)*.

Activitatea *(a)* a unei specii chimice este mai *(mare/mică)* decît concentrația *(c)* a acesteia în soluție.

1.119. Între activitatea (a) și concentrația (c) se stabilește relația:

....

în care: f poartă numele de *coeficient de* ....

Pe măsură ce concentrația c tinde către zero (la diluție infinită) f tinde către 1, iar:

$$a = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

1.120. Coeficientul de activitate

$$f = \frac{a}{c}$$

este diferit, funcție de modul de exprimare a concentrației soluției. Dacă concentrația se exprimă în scară molară (m), coeficientul de activitate se notează cu γ. Atunci:

$$a = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

1.121. În cazul echilibrului chimic general:

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

constanta de echilibru reală notată cu ${}^TK$ funcție de activitățile speciilor chimice la echilibru, va fi dată de relația:

$${}^TK = \frac{\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots}{\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots}.$$

În această constantă numită *constantă termodinamică de echilibru*, dacă se înlocuiesc activitățile fiecărei specii (i) prin:

$$a_i = \gamma_i \cdot m_i$$

se obține:

$${}^TK = \frac{\ldots\ldots}{\ldots\ldots} \times \frac{\ldots\ldots}{\ldots\ldots}.$$

sau:

$$^{T}K = K \times \frac{\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots}{\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots}$$

în care constanta K exprimată în concentrații poartă numele de *constantă aparentă de echilibru.*

Să se arate în ce condiții ^{T}K și K tind către aceeași valoare.

1.122. Adoptînd notațiile A = *adevărat* și E = *eronat* să se indice, în dreptul fiecărei afirmații de mai jos (prin A sau E) dacă este adevărată sau eronată.

..........1) Coeficienții de activitate au întotdeauna valori supraunitare.

..........2) Coeficienții de activitate tind către valoarea 1 la diluție infinită.

..........3) În soluții diluate activitatea speciilor ionice este egală cu concentrația acestora.

..........4) În soluții concentrate constanta termodinamică de echilibru este egală cu constanta aparentă.

..........5) Constanta termodinamică este dată în concentrații, iar constanta aparentă în activități.

Capitolul 2

ECHILIBRE ACIDO-BAZICE

- **Definiții ale acizilor și bazelor (2.1—2.4)**
- **Clasificări (2.5.—2.8.)**
- **Ionizarea acizilor și bazelor (2.9.—2.19.)**
- **Cupluri acid-bază conjugate (2.20.—2.33)**
- **Tăria acizilor și bazelor. Constanta de aciditate și constanta de bazicitate (2.34.—2.51)**
- **Ionizarea apei. Produsul ionic al apei (2.52.—2.57)**
- ***p*H-ul soluțiilor apoase (2.58.—2.79)**
- **Soluții tampon de *p*H (2.80.—2.96)**

Definiții ale acizilor și bazelor

2.1. În conformitate cu teoria ionizării electroliților, substanțele, care în soluție apoasă, formează ioni H^+, se numesc .... În mod analog *bazele* sînt substanțele care în soluție apoasă formează ioni ....

2.2. *a)* Să se indice prin intermediul reacțiilor de ionizare caracterul acid sau bazic al următorilor compuși:

HCl; KOH; HNO_3; HCN; $NaOH$; $Ca(OH)_2$; H_2SO_4.

b) Se cunosc însă și compuși chimici care deși nu conțin ioni OH^-, sînt baze.

Ex.: ....

2.3. În conformitate cu teoria ionizării electroliților, ce se poate spune despre caracterul acido-bazic al HCl anhidru?

2.4. O definiție mai cuprinzătoare asupra acizilor și bazelor a fost dată de Brönsted.

După această teorie, orice substanță capabilă să .... protoni (H^+) se numește ...., iar orice substanță capabilă să accepte ...., se numește *bază*.

● **Clasificări**

2.5. În funcție de compoziția lor chimică acizii pot fi clasificați în două categorii:

Acizi → [............] {Ex.: ....
Acizi → [............] {Ex.: ....

Completîndu-se schema, să se indice (în acolade) și cîteva exemple cunoscute.

2.6. Se dau următorii acizi:

HCl; HNO_3; HF; H_2S; H_2SO_3; HBr; H_3PO_4; H_2CO_3

Să se propună denumirea și locul pe care trebuie să-l ocupe fiecare, în următorul tabel:

Hidracizi		*Oxiacizi*	
Formula	*Denumirea*	*Formula*	*Denumirea*

2.7. În funcție de numărul .... ce pot fi cedați, acizii pot fi *mono-* sau *polibazici*. Pentru următorii acizi:

1) HCl; *2)* H_2SO_4; *3)* HCN; *4)* H_2S; *5)* H_3PO_4,

să se completeze tabelul alăturat.

Nr. crt.	*Acidul*	*Bazicitatea*	*Radicalii acizi pe care îi poate forma*
1)			
2)			
3)			
4)			
5)			

2.8. În funcție de numărul protonilor acceptați, bazele pot fi .... sau ....

Să se indice cîteva exemple de astfel de baze.

• Ionizarea acizilor și bazelor

2.9. Protonul (H^+), avînd masa extrem de *(mică/mare)* și sarcina electrică (raportată la masă) extrem de *(mică/mare)* nu poate exista liber în soluție. Din aceste motive, în soluție protonul se .... de la o moleculă la alta.

2.10. Pentru ca un acid să-și manifeste caracterul, cedînd un proton, implicit trebuie ca în sistem să existe un compus cu caracter .... care să accepte un proton. Astfel, într-o soluție apoasă care conține HCl are loc reacția acido-bazică:

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \longrightarrow \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

în care .... are caracter acid, iar .... are rol de bază.

2.11. În cazul ionizării HCl în apă, protonul acidului clorhidric este transferat la .... Se formează astfel ionul ....

2.12. Electronic, molecula apei poate fi reprezentată astfel:

$$\begin{array}{c} H \\ H:\ddot{O}: \\ \end{array}$$

Atunci ionul H_3O^+, care se numește ...., are structura:

2.13. Ionul H_3O^+ poate stabili prin intermediul unor punți de hidrogen, o primă sferă de hidratare cu 3 molecule de apă. Se formează deci, ionul ...., a cărui structură să se reprezinte alăturat.

2.14. Scrieți ecuațiile reacțiilor prin care se arată caracterul acid al soluțiilor apoase provenite de la următorii compuși anhidri:

1) HI; 2) HNO_3; 3) H_2SO_4; 4) $HClO_4$.

2.15. Amoniacul gazos dizolvat în soluție apoasă conduce la stabilirea reacției:

....

Rezultă deci că H_2O are rol de ...., iar NH_3 are rol de ....

2.16. Metilamina (CH_3-NH_2) în soluție apoasă prezintă caracter bazic. Cum se explică acest lucru?

2.17. Ionul OH^- care poate accepta un proton, conform reacției:

....

este deci o .... Protonul găsindu-se însă, totdeauna hidratat, reacția de mai sus se scrie corect astfel:

....

2.18. Prin dizolvarea în apă a moleculelor de HCl (sau a compusului ionic NaOH) au loc reacțiile:

$$HCl + H_2O \longrightarrow ....$$

$$NaOH \longrightarrow ....$$

Deci, într-o astfel de soluție, practic nu există molecule HCl sau NaOH. Reacția de transfer a protonului, după amestecarea unei soluții de HCl cu o soluție de NaOH, se poate scrie:

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow ....$$

În acest caz funcția de acid și de bază este îndeplinită de ..... și respectiv ....

2.19. Folosindu-se următoarele specii chimice:

1) HNO_3; 2) $Ca(OH)_2$; 3) NH_3; 4) H_2SO_4; 5) HSO_4^-.

să se completeze tabelul:

Nr.	*Reacția de transfer de protoni*	*Specii chimice*	
		acide	*bazice*
1)			
2)			
3)			
4)			
5)			

• Cupluri acid-bază conjugată

2.20. *a)* Acidul cianhidric (HCN) în mediu bazic reacționează astfel:

$$HCN + OH^- \longrightarrow CN^- + H_2O$$

b) Ionul cianhidric (CN^-) în mediu acid reacționează astfel:

$$CN^- + H^+ \longrightarrow HCN$$

Din examinarea reacțiilor de la *a)* și *b)* rezultă că HCN este ...., iar CN^- este ....

Deci, în cazul reacțiilor acido-bazice, cînd un acid pune în libertate un proton, se obține o bază, iar cînd o bază .... un ...., se obține .... Avem de-a face deci, cu cupluri acid-bază. ....

2.21. Baza *conjugată* acidului CH_3COOH este ...., iar acidul conjugat bazei NH_3 este ....

Se constată deci că sînt *conjugate*, acidul și baza a căror molecule sau ioni se deosebesc prin prezența unui ....

2.22. Să se deducă bazele conjugate ale următorilor acizi:

1) HCO_3^- ....
2) H_2S ....
3) NH_4^+ ....
4) HI ....
5) H_2O ....
6) $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ ....

2.23. Să se deducă acizii conjugați ai următoarelor baze:

1) S^{2-} ....
2) $C_2H_5-NH_2$ ....
3) NO_2^- ....
4) HO^- ....
5) $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ ....
6) $[Fe(OH)_2]^+$ ....

2.24. Se dau acizii sau bazele următoare:

1) NH_3; *2)* H_3O^+; *3)* OH^-; *4)* NH_4^+; *5)* H_2O; *6)* CH_3-NH_2.

Să se propună cuplurile acid-bază conjugate ale acestora

1) ....
2) ....
3) ....
4) ....
5) ....
6) ....

2.25. Pentru ca acidul A_1, care este .... de protoni și care formează baza, B_1 conform schemei:

$$A_1 \longrightarrow H^+ + B_1$$

să-și poată ceda protonul, este necesară prezența unei baze, B_2 care să .... protonul, cu formare de acid, A_2:

$$B_2 + H^+ \longrightarrow A_2$$

Global, între particulele A_1, B_1, A_2 şi B_2 se stabileşte un echilibru acido-bazic de tipul:

.... $\rightleftharpoons$ ....

în care cuplurile conjugate sînt: .... şi ....

2.26. *a)* Din punct de vedere acido-bazic, cum se poate explica comportarea apei?

b) Apa este deci un .... deoarece se comportă ....

2.27. Să se exemplifice alăturat caracterul acid şi bazic al apei.

1) ....

2) ....

2.28. Se dau speciile chimice:

$$H_2SO_4;\ HSO_4^-;\ SO_4^{2-}$$

a) Care dintre acestea este un *amfolit*? Să se explice caracterul acid şi bazic al acestuia prin intermediul reacţiilor în care intervin moleculele apei.

b) Să se propună încă un exemplu asemănător, de *amfolit*.

Ex.: ....

2.29. Se dau speciile chimice:

$$H_3PO_4;\ H_2PO_4^-;\ HPO_4^{2-};\ PO_4^{3-}$$

a) Să se indice, prin intermediul moleculelor de apă, reacţiile acido-bazice care au loc şi cuplurile conjugate respective.

b) Speciile chimice: .... prezintă deci caracter amfoter.

c) În aceste reacţii apa manifestă caracter ....

2.30. Scrieţi în acolade, toţi ionii sau moleculele prezente în soluţia apoasă a următorilor compuşi:

1) HBr {
2) CH_3NH_2 {
3) HCN {
4) H_2CO_3 {
5) NH_3 {

2.31. Care dintre următoarele specii chimice poate acţiona atît ca un acid cît şi ca o bază de tip Brönsted?

1) HCO_3^-; 2) Py; 3) HS^-; 4) HPO_4^{2-}; 5) O^{2-} (Py = piridină)

2.32. Cu ajutorul teoriei protolitice a lui Brönsted, caracterul acido-bazic al unor compuşi, poate fi explicat şi în cazul soluţiilor neapoase. Astfel, la fel ca şi apa, alcoolul metilic (CH_3-OH) se poate comporta atît ca un acid cît şi ca o bază.

Să se arate caracterul amfoter al alcoolului metilic în cazul reacţiilor protolitice cu HCl şi NH_3.

2.33. *a)* CH_3COOH în prezența apei funcționează ca un .... conform ecuației:

$$...................... \rightleftarrows ....$$

b) Prin dizolvarea acidului clorhidric anhidru, în acid acetic (glacial), acesta din urmă poate accepta un proton de la HCl:

$$HCl + CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH \rightleftarrows .... + Cl^-$$

În acest caz HCl funcționează ca ...., iar solventul CH_3COOH, ca ....

c) Ce concluzie generală se poate trage din aceste comportări ale acidului acetic?

- **Tăria acizilor și bazelor. Constanta de aciditate și constanta de bazicitate**

2.34. Caracterul acido-bazic al unui compus chimic fiind dat de transferul protonului, de la .... la .... conform teoriei protolitice a lui B r ö n s t e d, un acid va fi cu atît mai *tare*, cu cît .... mai ușor protonul, iar o bază va fi cu atît mai tare cu cît .... mai ușor protonul.

În soluții, tăria acizilor sau bazelor, este evident că va depinde și de natura .... Cu cît acesta are afinitate mai mare pentru protoni cu atît mai *(puternic/slab)* se manifestă proprietățile acide ale compusului respectiv.

În solvenți cu afinitate mare, pentru protoni bazele vor fi mai ....

2.35. Dacă se compară HCl, care în apă se ionizează practic total:

$$...................... \longrightarrow ....$$

cu HCN, de aceeași concentrație, care în apă se ionizează parțial:

$$...................... \rightleftarrows ....$$

se constată că ionul Cl^-, practic nu acceptă protoni, deci este o bază foarte ....

Comparativ cu Cl^-, ce se poate spune despre bazicitatea ionului CN^-?

2.36. *a)* Cînd un acid tare cedează ușor un proton, baza sa conjugată va .... greu un proton. Aceasta este deci o bază ....

b) Un acid este slab cînd baza sa conjugată, acceptă *(greu/ușor)* un proton. Această bază conjugată este deci *(tare/slabă)*.

2.37. Să se propună ordinea tăriei acizilor și bazelor următoare:

a) HCl; NH_4^+; H_3O^+; HBr; H_2O;
b) Cl^-; OH^-; NH_3; H_2O; Br^-

2.38. Se dă următoarea listă de specii chimice, împreună cu unele constatări experimentale referitoare la acestea.

Nr. crt.	*Specia chimică*	*Constatări experimentale*
1)	HSO_4^-	Electrolit slab
2)	KOH	Grad de ionizare ridicat
3)	HF	Electrolit slab
4)	$Fe(OH)^{2+}$	Grad de ionizare scăzut
5)	HI	Grad de ionizare ridicat
6)	NaCl	Electrolit tare
7)	$HClO_4$	Electrolit tare
8)	$CuCO_3$	Grad de ionizare ridicat
9)	H_2S	Grad de ionizare scăzut
10)	K_2SO_4	Electrolit tare

Ținînd cont doar de constatările experimentale indicate în tabel:

a) Selecționați acizii tari:

....

b) Selecționați acizii slabi:

....

c) Selecționați bazele tari:

....

d) Selecționați bazele slabe:

....

e) Selecționați compușii aproximativ neutri:

....

2.39. În tabela alăturată este indicată ordinea tăriei relative a unor cupluri acid-bază conjugate.

	Acid	*Bază conjugată*	
↑ *Creșterea tăriei acidului*	$HClO_4$	ClO_4^-	*Creșterea tăriei bazei* ↓
	HI	I^-	
	H_2SO_4	HSO_4^-	
	$HClO_3$	ClO_3^-	
	H_3O^+	H_2O	
	H_2SO_3	HSO_3^+	
	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	
	$Fe(H_2O)_6^{3+}$	$Fe(OH)(H_2O)_5^{2+}$	
	H_2S	HS^-	
	NH_4^+	NH_3	
	HCO_3^-	CO_3^{2-}	
	H_2O	OH^-	

Consultînd tabelul deduceți direcția de deplasare a următoarelor echilibre acido-bazice.

1) $H_2S + H_2PO_4^- \rightleftharpoons H_3PO_4 + HS^-$
(Dreapta/Stînga)

2) $HClO_3 + HSO_3^- \rightleftharpoons H_2SO_3 + ClO_3^-$
(Dreapta/Stînga)

3) $HI + Fe(OH)(H_2O)_5^{2+} \rightleftarrows I^- + Fe(H_2O)_6^{3+}$

(Dreapta/Stînga)

4) $HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CO_3^{2-}$

(Dreapta/Stînga)

5) $HClO_4 + HSO_4^- \rightleftarrows H_2SO_4 + ClO_4^-$

(Dreapta/Stînga)

6) $NH_4^+ + ClO_3^- \rightleftarrows NH_3 + HClO_3$

(Dreapta/Stînga)

7) $H_2S + OH^- \rightleftarrows HS^- + H_2O$

(Dreapta/Stînga)

8) $CO_3^{2-} + H_2SO_3 \rightleftarrows HCO_3^- + HSO_3^-$

(Dreapta/Stînga)

2.40. Se dau următoarele echilibre acido-bazice:

1) $HX + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + X^-$
2) $HY + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + Y^-$
Acid 1 Bază 2 Acid 2 Bază 1

a) Care este ordinea tăriei acizilor dacă X^- este o bază slabă, iar Y^- o bază tare?

.... < .... < ....

b) Care este sensul de deplasare al fiecărui echilibru?

2.41. Să se indice, justificîndu-se răspunsul care dintre următoarele afirmații sînt adevărate *(A)* și care eronate *(E)*:

..........1) Un acid și baza sa conjugată reacționează pentru a forma o soluție neutră.
..........*2*) Baza conjugată a unui acid tare este o bază tare.
..........*3*) Acidul conjugat al unei baze slabe este un acid tare.
..........*4*) O bază și cu acidul său conjugat reacționează formînd o sare și apă.
..........*5*) Acidul H_2O este propria sa bază conjugată.
..........*6*) Baza conjugată a unui acid slab este bază tare.

2.42. Ionizarea acizilor și bazelor slabe este un fenomen reversibil, deci între ionii formați și moleculele neionizate se stabilește un .... căruia i se poate aplica legea ....
(v. și în Cap. 1., **1.71.—1.87.**).

Astfel, în cazul general al ionizării unui acid:

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

conform acestei legi, constanta de ionizare este:

$$K = \frac{\ldots\ldots\ldots\ldots}{\ldots\ldots\ldots\ldots}$$

care arată că ....
....
....

2.43. Conform legii acțiunii maselor, constanta de echilibru, la cedarea unui proton de către un acid în soluție, poartă numele de *constantă*

de aciditate. Atunci, în cazul acidului azotos (acid slab), care în soluție apoasă se ionizează conform echilibrului:

.... $\rightleftarrows$ ....

expresia constantă de ionizare va fi:

$$K = \frac{\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots}{\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots}$$

Dacă se notează, $K \cdot [H_2O] = K_a$ (deoar e în soluții diluate concentrația apei în mare exces se menține pr tic constantă), rezultă:

$$K_a = \frac{\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots}{\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots}$$

2.44. Constanta de aciditate constituie criteriul cantitativ de apreciere a tăriei unui acid.

a) Cînd constanta de aciditate are o valoare mică, acidul este *(slab/tare)* ionizat, deci în soluție va fi cedată moleculelor de .... o cantitate *(mare/mică)* de protoni.

b) În tabelul care urmează sînt indicate valorile constantelor de aciditate pentru cîțiva acizi slabi.

Acidul	K_a
HNO_2	$4,5 \cdot 10^{-4}$
HCN	$7,2 \cdot 10^{-10}$
CH_3COOH	$1,86 \cdot 10^{-5}$

Să se propună ordinea tăriei relative a acestor acizi:

.... > .... > ....

2.45. Acizilor tari nu li se poate aplica legea acțiunii maselor. De ce?

2.46. În tabelul care urmează sînt indicați cîțiva acizi tari și slabi. Să se completeze corect (unde e cazul) rubricile acestui tabel.

Nr. crt.	*Acidul*	*Reacția în soluție apoasă*	*Expresia constantei de aciditate*
1)	HCN		
2)	HCl		
3)	H_2S		
4)	HS^-		
5)	HNO_3		
6)	H_2CO_3		
7)	HCO_3^-		

2.47. Legea .... se poate aplica și în cazul echilibrelor de ionizare a bazelor slabe. Conform acestei legi, la o temperatură constantă, raportul produsului concentrațiilor ionilor formați și concentrația moleculelor neionizate, are o valoare constantă. Astfel, amoniacul este o bază .... care în soluție apoasă se ionizează conform echilibrului:

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \rightleftharpoons \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Atunci constanta de bazicitate a amoniacului va fi dată de expresia:

$$K_b = \frac{\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots}{\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots}.$$

2.48. La 25°C constanta de bazicitate a amoniacului are valoarea $K_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$, iar a metilaminei ($CH_3$-$NH_2$) este $K_b = 6{,}4 \cdot 10^{-4}$.

a) Să se scrie echilibrele de ionizare în soluție apoasă ale acestor baze.

b) Ce indicații dau valorile constantelor de bazicitate asupra echilibrelor de ionizare.

c) Tăria relativă a celor două baze slabe este deci:

.... > ....

2.49. Bazele tari în soluție fiind *(total/parțial)* ionizate, *(li se aplică/nu li se aplică)* legea acțiunii maselor. Atunci ionizarea în soluție apoasă a unei baze tari se indică prin semnul *(reversibil/ireversibil)* (.....).

2.50. În echilibrele acido-bazice, funcție de numărul protonilor transferați, acizii pot fi mono- sau polibazici, iar bazele pot fi mono- sau poliacide. Transferul protonilor se produce treptat (succesiv). Astfel, în cazul unui acid slab de tipul H_2A, ionizarea în soluție apoasă se produce conform reacțiilor de echilibru:

1) .... $\rightleftharpoons$ ....

2) .... $\rightleftharpoons$ ....

care sînt caracterizate de constantele parțiale:

$$k_{a_1} = \frac{\ldots\ldots\ldots\ldots}{\ldots\ldots\ldots\ldots}; \quad k_{a_2} = \frac{\ldots\ldots\ldots\ldots}{\ldots\ldots\ldots\ldots}.$$

Dacă se notează produsul:

$$k_{a_1} \cdot k_{a_2} = K_{a_2},$$

atunci:

$$K_{a_2} = \frac{\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots}{\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots}.$$

Această constantă caracterizează de fapt echilibrul total:

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \rightleftharpoons \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

2.51. Acidul fosforic este un acid tribazic, putînd ceda succesiv un număr de .... protoni.

1°. *a)* Echilibrele succesive de ionizare în soluție apoasă a acidului fosforic pot fi scrise astfel:

1) .... $\rightleftarrows$ ....

2) .... $\rightleftarrows$ ....

3) .... $\rightleftarrows$ ....

b) Să se scrie alăturat constantele succesive de aciditate ale acidului fosforic.

2°. *a)* Echilibrele totale de ionizare treptată a acidului fosforic, în soluție apoasă, sînt:

1) .... $\rightleftarrows$ ....

2) .... $\rightleftarrows$ ....

3) .... $\rightleftarrows$ ....

b) Să se scrie alăturat constantele totale pentru cele trei trepte de ionizare a acidului fosforic.

c) Care este relația matematică ce se stabilește între constantele de aciditate totale și succesive pentru cele trei trepte de ionizare ale acidului fosforic?

3°. Pentru acidul fosforic, la 25°C se cunosc:

$$k_{a_1} = 1{,}1\cdot10^{-2},\quad k_{a_2} = 2\cdot10^{-7};\quad k_{a_3} = 0{,}9\cdot10^{-12}$$

a) Într-o soluție apoasă de acid fosforic se vor găsi următoarele specii chimice, cu caracter acid:

....

La acestea corespund bazele conjugate:

....

b) În funcție de constantele de aciditate succesive ale acidului fosforic, să se deducă:

1) ordinea tăriei relative a speciilor acide din soluție;

2) ordinea tăriei relative a bazelor conjugate speciilor acide respective.

c) Care sînt valorile constantelor totale de aciditate la acidul fosforic?

• Ionizarea apei. Produsul ionic al apei

2.52. Sînt unele substanțe care în soluție apoasă sînt capabile fie să primească, fie să pună în libertate protoni. Dintre aceste substanțe care se numesc *amfotere* sau *amfoliți*, poate fi considerată apa, ca ideală, întrucît funcționează la fel de ușor ca un acid, conform schemei:

.... $\rightleftarrows$ ....

sau ca o bază conform schemei:

.... $\rightleftarrows$ ....

Ionizarea apei poate fi considerată ca o sumă a acestor două echilibre:

.... $\rightleftarrows$ ....

2.53. Echilibrului de ionizare ale apei:

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

i se poate aplica legea acțiunii maselor:

$$K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}.$$

Echilibrul fiind mult deplasat către stînga, concentrația moleculelor neionizate ale apei poate fi considerată ....

Atunci, notîndu-se:

$$K_{H_2O} = K \cdot [H_2O]^2,$$

rezultă:

$$K_{H_2O} = \text{.......................}$$

Constanta K_{H_2O}, poartă numele de ....

2.54. Întrucît apa are la temperatura camerei (~22°C) o valoare a densității, foarte apropiată de unitate:

1 l apă = ... g apă

Concentrația apei este atunci:

$$c_{H_2O} \simeq [H_2O] = \text{...............} \quad \text{moli} \cdot l^{-1}$$

$(M_{H_2O} = 18)$.

Cunoscîndu-se de asemenea că, constanta de autoprotoliză a apei:

$$K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} = 3{,}23 \cdot 10^{-18},$$

produsul ionic al apei, va fi:

$$K_{H_2O} = \text{...............} = \text{...............}$$

2.55. Echilibrul de ionizare ale apei:

$$\text{................} \rightleftarrows \text{................}$$

arată că:

$$[H_3O^+] = [OH^-].$$

Atunci, produsul ionic al apei capătă forma:

$$K_{H_2O} = \text{.......................} = 10^{-14},$$

de unde:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \text{...........} = \text{.........} \quad \text{moli} \cdot l^{-1}.$$

2.56. *a)* Soluțiile apoase care conțin:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \text{...........}$$

sînt (*acide/bazice/neutre*)

b) Soluțiile apoase care conțin:

$$[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ și } [OH^-] < 10^{-7}$$

sînt *(acide/bazice/neutre).*

c) Soluțiile apoase care conțin:

$$[H_3O^+] < 10^{-7} \text{ și deci } [OH^-] \ldots\ldots\ldots$$

sînt *(acide/bazice/neutre).*

2.57. *a)* Pentru o serie de soluții apoase să se completeze următorul tabel:

$[H_3O^+]$, moli·l^{-1}	$[OH^-]$, moli·l^{-1}	*Caracterul soluției*
10^{-3}		
	10^{-10}	
		Neutru
10^{-11}		
	10^{-1}	

b) Concentrația ionilor H_3O^+ în soluție apoasă poate varia deci între ..... și .... moli. l^{-1}.

• *p*H-ul soluțiilor apoase

2.58. Din punct de vedere practic este dificil a se utiliza concentrațiile $[H_3O^+]$ sau $[OH^-]$ în moli. l^{-1}. De aceea se obișnuiește, a se exprima aciditatea sau bazicitatea unei soluții apoase, într-o scară logaritmică unică. Astfel, se numește *exponent al ionilor de hidroniu* și se notează cu *p*H, logaritmul cu semnul minus (cologaritmul) al concentrației ionilor H_3O^+ dintr-o soluție. Deci:

$$pH = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Atunci, o soluție în care:

$$[H_3O^+] = 10^{-4} \text{ moli·l}^{-1},$$

va avea:

$$pH \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

De asemenea, o soluție în care $[OH^-] = 10^{-3}$, are

$$[H_3O^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ moli·l}^{-1},$$

iar:

$$pH = \ldots\ldots\ldots\ldots$$

2.59. Cunoscîndu-se că într-o soluție

$$pH = -\lg[H_3O^+],$$

să se completeze tabelul alăturat, pentru soluții apoase.

Caracterul soluției	$[H_3O^+]$, moli·l^{-1}	$[OH^-]$, moli·l^{-1}	pH
Acid			
Bazic			
Neutru			

2.60. Să se completeze următorul tabel în cazul soluțiilor apoase.

$[H_3O^+]$	Caracterul soluției	pH
1 10^{-1} 10^{-2} 10^{-3} 10^{-4} 10^{-5} 10^{-6}	....	
10^{-7}	....	
10^{-8} 10^{-9} 10^{-10} 10^{-11} 10^{-12} 10^{-13} 10^{-14}	....	

2.61. *a)* O soluție de HCl 0,001 *m* are:

$pH =$ ....,

deci, caracter ....

b) O soluție de NaOH 0,001 *m* are:

$pH =$ ....,

2.62. La om, datorită prezenței în stomac a acidului clorhidric, sucul gastric are $pH \simeq 1{,}7$.

a) Sucul gastric are deci un caracter ....

b) Concentrația acidului clorhidric în sucul gastric este egală cu .... moli · l^{-1}.

2.63. La 20 cm^3 soluție HCl 0,1 *m* se adaugă 30 cm^3 soluție NaOH 0,1 *m*. Atunci, soluția rezultată va avea:

$pH =$ ....

2.64. Dacă un acid HA, sau baza sa conjugată A^- (provenită, spre exemplu, dintr-o sare) sau ambele, se găsesc în apă, se stabilește echilibrul:

$$HA + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^- \qquad \text{(I)}$$

Notîndu-se:
C_{HA} — concentrația analitică a acidului HA;
C_{A^-} — concentrația analitică a bazei conjugate A^-;
[HA] — concentrația la echilibru a acidului HA;
$[A^-]$ — concentrația la echilibru a bazei conjugate A^-, se poate scrie că, concentrația la echilibru a acidului este egală cu concentrația analitică a acestuia, minus concentrația acidului ionizat, care este de fapt egală (conform echilibrului de mai sus) cu concentrația la echilibru a ionilor de hidroniu formați $[H_3O^+]$, sau cu concentrația la echilibru a bazei conjugate $[A^-]$. În realitate $[H_3O^+]$ se diminuează într-o mică proporție datorită echilibrului:

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O \qquad (II)$$

Ținîndu-se cont de cele de mai sus:

$$[HA] = \dots\dots\dots\dots\dots\dots - ([H_3O^+] - [OH^-]). \qquad (III)$$

În mod analog pentru baza A^-:

$$[A^-] = \dots\dots\dots\dots\dots\dots + ([H_3O^+] - [OH^-]). \qquad (IV)$$

Aceste relații permit calcularea concentrației $[H_3O^+]$ în cazul soluțiilor de acizi sau baze tari.

Constanta echilibrului (I) este dată de relația:

$$[H_2O] \cdot K = \frac{\dots\dots\dots\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots\dots\dots\dots} = K_a.$$

de unde:

$$[H_3O^+] = \frac{\dots\dots\dots\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots\dots\dots\dots}.$$

sau înlocuindu-se valorile [HA] și $[A^-]$ din relațiile (III) și (IV) rezultă o ecuație generală utilizată pentru calcularea concentrației ionilor $[H_3O^+]$ în diferite situații care implică echilibre acido-bazice simple în soluții apoase:

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{\dots\dots - \dots\dots + \dots\dots}{\dots\dots + \dots\dots - \dots\dots}$$

2.65. Prin definiție, în cazul unui acid tare HA, echilibrul:

$$HA + \dots\dots \rightleftarrows \dots\dots + \dots\dots$$

este complet deplasat către *(dreapta/stînga)*. În aceste condiții în relația care dă concentrația la echilibru a acidului HA:

$$[HA] = C_{HA} - [H_3O^+] + [OH^-]$$

concentrația [HA] = 0 (v. și problema **2.64**).

Atunci:

$$[H_3O^+] = \dots\dots + \dots\dots$$

în care: $[OH^-] = K_{H_2O} / [H_3O^+]$, poate fi neglijat chiar și în cazul unor soluții foarte diluate de acizi tari.

a) Care este *p*H-ul unei soluții de HCl 10^{-2} *m*?

$pH = \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots$

b) Care este *p*H-ul unei soluții de HCl 10^{-6} *m* în condițiile în care se neglijează $[OH^-]$?

$pH = \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots$

c) Care este *p*H-ul exact al unei soluții de HCl 10^{-6} *m*?

$pH = \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots$

2.66. În cazul unei baze tari A^-, echilibrul:

$$A^- + \dots\dots \rightleftarrows \dots\dots + \dots\dots$$

este complet deplasat către *(dreapta/stînga)*. În aceste condiții concentrația la echilibru a bazei $[A^-] \simeq 0$, față de $[OH^-]$. Atunci, relația care dă concentrația la echilibru a bazei A^-:

$$[A^-] = C_{A^-} + ([H_3O^+] - [OH^-]),$$

devine: $[OH^-] = \dots\dots + \dots\dots$

(v. și problema **2.65**),

în care, $[H_3O^+] = K_{H_2O}/[OH^-]$, poate fi neglijată chiar și în cazul unor soluții foarte diluate de baze tari.

a) Care este *p*OH-ul unei soluții de NaOH 10^{-2} *m*?

$pOH = \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots$

b) Care este *p*H-ul unei soluții de NaOH 10^{-6} *m* în condițiile neglijării $[H_3O^+]$?

$pH = \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots$

c) Care este *p*H-ul exact al unei soluții de NaOH 10^{-6} *m*?

$pH = \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots$

2.67. Dacă într-o soluție apoasă se găsește dizolvat acidul HA, în absența bazei conjugate A^-, $(C_{A^-} = 0)$, și dacă soluția nu este prea diluată:

$$[H_3O^+] \gg [OH^-].$$

Atunci, relația generală care dă concentrația la echilibru a ionilor de hidroniu:

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{C_{HA} - [H_3O^+] + [OH^-]}{C_{A^-} + [H_3O^+] - [OH^-]},$$

devine:

$$[H_3O^+] = \dots\dots \frac{\dots\dots - \dots\dots}{\dots\dots\dots\dots},$$

sau:

$$\boxed{[H_3O^+] = \sqrt{\dots\dots\dots (\dots\dots - \dots\dots)}}$$

Dacă gradul de ionizare al acidului este foarte mic ($K_a \leqslant 10^{-5}$) se poate face o primă aproximaţie:

$$[H_3O^+] \ll C_{HA},$$

iar:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\ldots\ldots\ldots\cdot\ldots\ldots\ldots}.$$

2.68. Constanta de aciditate a unui acid slab HA, este $K_a = 10^{-6}$.

Dacă se dizolvă în apă o cantitate din acidul HA, astfel încît concentraţia acidului să fie 10^{-2} *m*:

a) $[H_3O^+] \simeq \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$;

b) Este adecvată aproximaţia $[H_3O^+] \simeq \sqrt{K_a \cdot C_{HA}}$?

2.69. Constanta de aciditate a unui acid HA este $K_a = 10^{-3}$. Să se calculeze concentraţia ionilor hidroniu pentru o soluţie apoasă de concentraţie 10^{-3} m.

2.70. În tabelul alăturat sînt indicaţi cîtiva acizi slabi împreună cu constantele de aciditate:

Nr. crt.	*Acidul*	K_a
1)	H—COOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$
2)	CH_3—COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$
3)	C_6H_5—COOH	$6,6 \cdot 10^{-5}$

O soluţie de concentraţie 10^{-1} *m* a unuia dintre aceşti acizi are $pH = 2,59$. Care este acest acid?

2.71. Dacă într-o soluţie apoasă se găseşte dizolvată baza slabă A^-, în absenţa acidului conjugat HA ($C_{HA} = 0$) şi dacă soluţia nu este prea diluată:

$$[H_3O^+] \ll [OH^-].$$

În aceste condiţii, relaţia generală care dă concentraţia la echilibru a ionilor de hidroniu:

$$[H_3O^+] = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

devine:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[OH^-]}{C_{A^-} - [OH^-]}$$

Înlocuind $[H_3O^+]$ din produsul ionic al apei:

sau: $\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$

$$[OH^-] \simeq \sqrt{\frac{\ldots\ldots}{\ldots\ldots}\left(\ldots\ldots - \ldots\ldots\right)}$$

Dacă baza este foarte slabă se poate face aproximaţia:

$$[OH^-] \ll C_{A^-}$$

Atunci:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots}}$$

În aceste relații (cele din chenar) dacă A^- este anionul unui acid slab care participă la echilibrul:

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

raportul ..... / ..... reprezintă clasica *constantă de hidroliză.*

2.72. Constanta de aciditate a unui acid HA, este $K_a = 10^{-5}$. Care este *p*H-ul unei soluții în care concentrația bazei conjugate a acestui acid este $C_{A^-} = 10^{-1}$ moli/l?

$$pH = \dots\dots\dots\dots$$

2.73. Dacă baza este o moleculă neutră B (cum ar fi de exemplu NH_3), constanta de ionizare a echilibrului:

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$$

este clasica constantă de bazicitate:

$$K_b = \frac{\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots}.$$

Pentru echilibrul de ionizare al acidului conjugat acestei baze:

$$BH^+ + H_2O \rightleftharpoons \dots\dots\dots + \dots\dots\dots$$

$$K_a = \frac{\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots}.$$

Multiplicînd K_b cu K_a se obține:

$$K_b \cdot K_a = \frac{\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots} \cdot \frac{\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots} = K_{H_2O}.$$

Se observă astfel că prin intermediul produsului ionic al apei se poate afla una dintre cele două constante dacă se cunoaște cealaltă. În acest mod, practic este necesar a cunoaște doar una dintre cele două constante, spre exemplu, K_a.

2.74. În soluție apoasă amoniacul are caracter bazic. Cunoscîndu-se constanta de bazicitate clasică a amoniacului $K_b = 1{,}8\ 10^{-5}$, se cere:

a) *p*H-ul unei soluții de amoniac 10^{-1} *m*.

$$pH = \dots\dots\dots\dots\dots\dots ;$$

b) *p*H-ul unei soluții de amoniac 10^{-2} *m*.

$$pH = \dots\dots\dots\dots\dots\dots$$

2.75. *p*H-ul unei soluții de amoniac 10^{-2} *m* s-a determinat a fi 10,63. Să se calculeze constanta de aciditate a ionului NH_4^+.

$$K_{NH_4^+} = \frac{\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots} = \dots\dots\dots\dots\dots\dots.$$

Atunci constanta clasică de bazicitate a amoniacului va fi:

$$K_b = \frac{\dots\dots\dots\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots\dots\dots\dots} = \dots\dots\dots\dots\dots\dots$$

2.76. Dacă într-o soluție apoasă se găsesc dizolvați ambii componenți ai cuplului acid-bază conjugată, HA și A^-, concentrația la echilibru a ionilor de hidroniu este diferită, funcție de caracterul acid sau alcalin al soluției.

1) *Pentru soluția cu caracter acid:*

$$[H_3O^+] \gg [OH^-],$$

iar ecuația generală utilizată pentru calcularea concentrației ionilor de hidroniu (v. și problema 2.64) devine:

$$[H_3O^+] = \dots\dots\dots \cdot \frac{\dots\dots\dots - \dots\dots\dots}{\dots\dots\dots + \dots\dots\dots} .$$

care, dacă C_{HA} și C_{A^-} sînt mult mai mari decît $[H_3O^+]$, poate fi aproximată:

$$[H_3O^+] \simeq \dots\dots\dots \cdot \frac{\dots\dots\dots\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots\dots\dots\dots} .$$

fiind cunoscută sub denumirea de *Ecuația lui Henderson*.

2) *Pentru soluții cu caracter bazic (alcalin):*

$$[H_3O^+] \ll [OH^-],$$

iar ecuația generală:

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{C_{HA} - [H_3O^+] + [OH^-]}{C_{A^-} + [H_3O^+] - [OH^-]} ,$$

devine:

$$[H_3O^+] = \dots\dots\dots \cdot \frac{\dots\dots\dots + \dots\dots\dots}{\dots\dots\dots - \dots\dots\dots} .$$

care, dacă C_{HA} și C_{A^-} sînt mult mai mari decît $[OH^-]$, poate fi aproximată la Ecuația lui .... :

$$[H_3O^+] \simeq \dots\dots\dots \cdot \frac{\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots} .$$

2.77. *Ecuația lui Henderson:*

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{C_{HA}}{C_{A^-}}$$

prin logaritmare și schimbarea semnului, poate fi trecută într-o formă cu care se poate opera mai ușor:

$$pH = \frac{\dots\dots\dots\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots\dots\dots\dots}$$

Care este pH-ul unei soluții în care avem HA 0,1 *m* și A^- 0,2 *m*, dacă $pK_a = -\lg K_a = 5$?

$pH = $ ....

2.78. Acidul acetic are $K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

a) Care este concentrația ionilor H_3O^+ într-o soluție care conține CH_3COOH 10^{-1} *m* și $Na^+CH_3COO^-$ 10^{-1} *m*?

$[H_3O^+] = $ ....

b) Care este pH-ul unei soluții care conține CH_3COOH 10^{-1} *m* și $Na^+CH_3COO^-$ $2 \cdot 10^{-3}$ *m*?

$pH = $ ....

2.79. Presupunînd că nu are loc o modificare esențială a volumului de soluție:

a) Să se calculeze pH-ul soluției obținute prin dizolvarea a 1,64 g acetat de sodiu în 200 cm³ soluție de acid acetic 0,1 *M* ($K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$; $M_{Na^+CH_3COO^-} = 82$).

$pH = $ ....

b) Cîte grame de formiat de sodiu ar trebui adăugate la 1 000 cm³ soluție de acid formic de concentrație 0,05 *m* pentru a se obține un $pH = 4{,}00$?

($K_{HCOOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$; $M_{Na^+HCOO^-} = 68$)

.... g Na^+HCOO^-.

- **Soluții tampon de *p*H**

2.80. Cunoscîndu-se $pK_{NH_4^+} = 9{,}26$, într-o soluție care conține NH_3 și NH_4Cl, ambele într-o concentrație de 1 mol/l;

$pH = $ ....

a) Dacă soluției considerate i se adaugă un acid tare (cum ar fi, de exemplu, HCl) de concentrație 0,1 *m*;

$pH = $ ....

b) Dacă soluției considerate i se adaugă o bază tare (cum ar fi, de exemplu, NaOH) de concentrație 0,1 *m*:

$pH = $ ....

c) Din pct. *a)* și *b)* de mai sus se constată că adăugînd soluției considerate o cantitate relativ mare de acid sau bază tare, pH-ul soluției se modifică *(f. mult/f. puțin)*.

O astfel de soluție se numește ....
....

2.81. *Soluțiile tampon de pH* au proprietatea de a menține aproximativ constant pH-ul soluției la adăugarea unor cantități de acizi sau baze tari. Astfel de soluții tampon se obțin din amestecul unui acid cu baza sa conjugată, sau invers.

a) Puterea de tamponare a acestor soluții tampon, este *(maximă/minimă)* dacă acidul și baza conjugată se găsesc în soluție în proporții echimoleculare.

b) Să se explice proprietatea de tampon de pH la soluțiile conținînd:

1) $CH_3COOH - Na^+CH_3COO^-$;

2) $NH_3 - NH_4^+Cl^-$.

2.82. În tabelul alăturat sînt date constantele de aciditate ale cîtorva acizi:

Nr. crt.	*Acidul*	K_a	pK_a
1)	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	....
2)	CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	....
3)	C_6H_5COOH	$6,6 \cdot 10^{-5}$	....

Avînd la dispoziție acizii indicați în tabel, cît și sărurile de sodiu ale acestora, vechiului nostru amic Gică Ghinionescu, i se solicită a prepara o soluție tampon echimoleculară cu $pH = 5,00$.

După multe „cugetări" G i c ă prepară soluția tampon din acid formic + formiat de sodiu.

Ce părere aveți despre alegerea făcută de G i c ă?

2.83. În acord cu *ecuația lui* H e n d e r s o n, pH-ul unei soluții tampon depinde de constanta de aciditate a acidului din cuplul acid-bază conjugată cît și de raportul concentrațiilor dintre acidul și baza conjugată (din sare).

$pH =$ ....

a) Dacă se folosesc soluții echimoleculare de acid și de bază:

$pH =$ ....

b) Prin modificarea raportului concentrațiilor de acid și de bază conjugată ale unei soluții tampon *(se obțin/nu se obțin)* modificări ale pH-ului.

2.84. Dispunînd doar de acid acetic și acetat de sodiu ($pK_{CH_3COOH} = 4,74$) să se indice modul de obținere a trei soluții tampon cu pH-uri diferite:

1) $pH = 4,74$;

2) $pH < 4,74$;

3) $pH > 4,74$.

2.85. În tabelul dat în continuare sînt indicate constantele cîtorva acizi.

Nr. crt.	*Acidul* (HA)	pK_a
1)	HCOOH	3,74
2)	CH_3COOH	4,74
3)	NH_4^+	9,26
4)	$HO-CH_2-CH_2-NH_3^+$	9,44

Folosindu-se aceste date să se completeze în mod corespunzător toate rubricile tabelului de mai jos.

Nr. crt.	Tampon (HA + A⁻)	Raportul molar c_{HA}/c_{A^-}	pH
1)	$NH_4^+ + NH_3$	1 : 1	
2)	$CH_3COOH + CH_3COO^-$		5,00
3)		1 : 1	3,74
4)	$HOCH_2-CH_2-NH_3^+ + HOCH_2-CH_2-NH_2$	1 : 0,50	
5)			3,50

2.86. O soluție apoasă conținînd numai acidul slab polibazic H_nA poate fi aproape întotdeauna tratată prin luarea în considerație doar a primei trepte de ionizare. Astfel, spre exemplu, în cazul unui acid slab bibazic H_2A, în general se poate neglija cea de-a doua treaptă de ionizare, fără a se face o eroare prea mare. În aceste condiții, concentrația la echilibru a ionilor de hidroniu, este dată de o relație analoagă celei utilizate la acizii slabi monobazici. Să se deducă această relație pentru echilibrul:

$$H_2A + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HA^-$$

2.87. Prin dizolvarea în apă a dioxidului de carbon se formează acid carbonic:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$

a) Acidul carbonic ionizează în trepte conform echilibrelor:

.... + ... ⇄ .... + ...; $k_{a_1} = 4,6 \times 10^{-7}$,

.... + ... ⇄ .... + ...; $k_{a_2} = 4,4 \times 10^{-11}$.

b) Dacă s-ar putea prepara o soluție de acid carbonic 10^{-3} *m*, aceasta ar avea:

pH = ...

2.88. Dacă se consideră acidul dibazic H_2A, diferitele forme sub care acesta poate exista în soluție apoasă sînt:

.....................; ...., ; ....

Dacă raportul celor două constante de aciditate $k_{a_1}/k_{a_2} > 10^3$ la o concentrație apreciabilă, pot exista în soluție doar speciile:

1) .... și ....

sau:

2) .... și ....

2.89. Dacă soluția apoasă a acidului H_2A este parțial neutralizată, fără a depăși însă prima treaptă de ionizare, soluția va conține un amestec

format din speciile chimice H_2A și HA^-. Dar HA^- este baza conjugată acidului H_2A, cu care va forma deci, o soluție ....

Care va fi pH-ul pentru o soluție obținută prin amestecarea a 500 cm^3 soluție care conține $2 \cdot 10^{-1}$ moli acid H_2A, cu 500 cm^3 soluție care conține $4 \cdot 10^{-2}$ moli NaOH? ($pk_{a_1} = 7{,}00$).

$$pH = \dots\dots\dots\dots\dots\dots$$

2.90. În cazul sistemelor acido-bazice multiple, deci cînd în soluție apoasă se găsesc două sau mai multe cupluri acid-bază conjugate, calcularea concentrației ionilor de hidroniu este mai complexă.

În multe cazuri însă, pot fi și aici efectuate unele aproximații care duc la rezultate suficient de exacte, care ușurează mult calculul pH-ului. Astfel în cazul acidului bibazic H_2A, care în apă ionizează în trepte conform echilibrelor:

$$H_2A + \dots\dots\dots \rightleftharpoons \dots\dots\dots + \dots\dots\dots$$
$$\dots\dots + \dots\dots\dots \rightleftharpoons \dots\dots\dots + A^{2-}$$

caracterizate de constantele:

$$k_{a_1} = \frac{\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots},$$

$$k_{a_2} = \frac{\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots},$$

dacă $k_{a_1}/k_{a_2} > 10^3$, la o concentrație suficient de mare, H_2A nu poate coexista alături de A^{2-} deoarece A^{2-} acționează ca o bază neutralizînd H_2A:

$$A^{2-} + H_2A \rightleftharpoons 2\,HA^-$$

Acest echilibru este, deci, mult deplasat către ...., ceea ce sugerează aproximația:

$$[H_2A] \simeq [A^{2-}]$$

Această situație este analoagă cu aceea în care acidul H_2A este cantitativ neutralizat cu o bază tare pînă la prima treaptă de ionizare:

$$H_2A + OH^- \rightleftharpoons HA^- + H_2O$$

Atunci, produsul celor două constante de aciditate:

$$k_{a_1} \cdot k_{a_2} = \frac{\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots} \times \frac{\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots},$$

sau:

$$k_{a_1} \cdot k_{a_2} = \dots\dots\dots\dots,$$

de unde:

$$[H_3O^+] = \dots\dots\dots\dots,$$

iar:

$$pH = \dots\dots\dots\dots$$

2.91. Care este pH-ul unei soluții obținute prin dizolvarea în apă a unei cantități de carbonat acid de potasiu ($pk_{a_1} = 6{,}34$; $pk_{a_2} = 10{,}36$).

$$pH = \dots\dots\dots\dots$$

2.92. La 50 cm^3 soluție de carbonat acid de sodiu de concentrație 0,1 *m* se adaugă 10 cm^3 soluție NaOH 0,1 *m*. Să se calculeze *p*H-ul soluției obținute după amestecare ($pk_{a_2} = 10,36$).

$pH =$ ....

2.93. Determinările precise de *p*H se pot face cu aparate speciale numite *p*H-*metre*, care utilizează, pentru etalonare, o serie de substanțe a căror soluții de concentrații exacte dau anumite *p*H-uri. Aceste substanțe se numesc *standarde de p*H.

Un asemenea standard de *p*H realizat și în cadrul „Laboratorului de microproducție — Standarde analitice" al Institutului Național de Chimie București, îl constituie ftalatul acid de potasiu ($pk_{a_1} = 2,86$; $pk_{a_2} = 5,38$).

Care este valoarea *p*H-ului ce se poate realiza cu ajutorul acestui standard?

pH ....

2.94. Constanta de aciditate a acidului HCO_3^-, este $k_a = 4,4 \cdot 10^{-11}$.

Care este *p*H-ul unei soluții de Na_2CO_3 10^{-1} *m*?

$pOH =$ ....

$pH = 14 - pOH =$ ....

2.95. Amestecul echimolecular de $NaHCO_3$ cu Na_2CO_3 constituie unul dintre *standardele primare de p*H pentru mediu *(acid/bazic/neutru)*.

Care este *p*H-ul unei soluții a acestui standard dacă

$$C_{NaHCO_3} = C_{Na_2CO_3} = 0,025\ M.$$

$$(pK_{HCO_3^-} = 10,36).$$

$pH =$ ....

2.96. Un tampon cu *p*H = 7,00 este deosebit de important atît în scopuri chimice cît mai ales biochimice. În tabelul dat în continuare sînt indicate cîteva amestecuri utilizate la obținerea unor tampoane de *p*H.

Nr. crt.	*Amestecul tampon*	pK_a (pentru acidul cuplului)
1)	$CH_3COOH + NaCH_3COO$	4,74
2)	$NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$	7,21
3)	$NaHCO_3 + Na_2CO_3$	10,36

a) Să se specifice care dintre aceste amestecuri tampon poate fi utilizat pentru prepararea unei soluții tampon cu *p*H = 7,00.

b) Să se calculeze raportul molar al cuplului utilizat pentru prepararea soluției tampon cu *p*H = 7,00.

c) Cum se modifică *p*H-ul tamponului preparat ca la punctul *b)* cu diluarea soluției?

Capitolul 3

ECHILIBRE DE PRECIPITARE

- **Solubilitate. Constanta produsului de solubilitate (3.1.—3.19.)**
- **Influența diferiților factori asupra solubilității. Curbe de solubilitate (3.20.—3.34.)**

• Solubilitate. Constanta produsului de solubilitate

3.1. *a)* Cînd, prin combinarea unor ioni în soluție, se formează un precipitat, are loc stabilirea unui .... între ionii dizolvați și .... format. Astfel, prin reacția dintre ionii de argint și ionii de clor se formează cristale ionice de clorură de argint:

.... + ... $\rightleftharpoons$ ....

Soluția rezultată în urma reacției va fi *(saturată/nesaturată)* cu clorură de argint.

b) Dacă un cristal ionic, cum ar fi AgCl, este agitat în apă, acesta în parte se va *dizolva* (ionii vor părăsi suprafața cristalului) și se va obține eventual o soluție *saturată*.

O soluție saturată este un sistem în echilibru. Spre exemplu, în cazul clorurii de argint echilibrul poate fi reprezentat astfel:

.... $\rightleftharpoons$ .... + ...

3.2. La precipitarea unui compus din ionii săi, cît și la dizolvarea compusului respectiv în apă, se stabilește același echilibru.

În aceste condiții să se specifice care din variantele următoarelor afirmații se referă corect la relațiile care se stabilesc între gradul de precipitare al compusului și solubilitatea precipitatului format.

1) Un precipitat ușor solubil înseamnă o reacție de precipitare care se produce într-o proporție mai *(mare/mică)*;

2) Gradul de producere al unei reacții de precipitare *(este/nu este)* influențat de solubilitatea precipitatului.

3.3. Între AgCl, Ag^+ și Cl^-, în soluție apoasă se stabilește echilibrul:

.... $\rightleftharpoons$ .... + ...

căruia i se poate aplica legea echilibrului chimic:

$$K = \frac{\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots}{\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots}$$

Întrucît AgCl este un precipitat concentrația sa molară este constantă. Atunci:

$$K \cdot [AgCl] = constant$$

și se notează prin K_{ps}. Rezultă:

$$K_{ps} = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

K_{ps} — poartă numele de constanta ....
și ne arată *că într-o soluție saturată de AgCl produsul concentrațiilor molare ale ionilor Ag^+ și Cl^- este constant.*

Ce se va întîmpla cu concentrația la echilibru a ionilor Cl^-, dacă într-un mod oarecare $[Ag^+]$ scade?

3.4. Pentru un compus greu solubil de forma B_nA_m, în soluție apoasă se stabilește echilibrul:

$$\ldots\ldots\ldots\ldots \rightleftarrows \ldots\ldots\ldots + \ldots\ldots\ldots$$

caracterizat de *constanta produsului de solubilitate,*

$$K_{ps} = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Să se completeze în mod corespunzător tabelul:

Nr. crt.	*Echilibrul heterogen*	*Expresia constantei* K_{ps}
1)	$CaF_2 \rightleftarrows \ldots\ldots + \ldots\ldots\ldots$	$K_{ps} = [Ca^{2+}] \cdot [F^-]^2$
2)	$\ldots\ldots \rightleftarrows Ag^+ + \ldots\ldots S^{2-}$	$K_{ps} = \ldots\ldots\ldots$
3)	$Al(OH)_3 \rightleftarrows \ldots\ldots + \ldots\ldots$	$K_{ps} = \ldots\ldots\ldots$
4)	$Ba_3(PO_4)_2 \rightleftarrows \ldots\ldots + \ldots\ldots\ldots$	$K_{ps} = \ldots\ldots\ldots$

3.5. Valoarea constantei K_{ps} pentru un compus greu solubil poate fi calculată, dacă se cunosc concentrațiile la echilibru, în moli/l, ale ionilor compusului respectiv în soluție saturată. Acestea reprezintă de fapt *solubilitatea molară* a compusului respectiv notată în general cu *s*.

Astfel, concentrația ionilor de argint într-o soluție saturată de clorură de argint la 25°C, este $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ moli/l. Atunci, pentru AgCl:

$$K_{ps} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = \ldots\ldots\ldots\ldots$$

3.6. Solubilitatea în apă la 25°C a bromurii de argint este $s = 7{,}07 \cdot 10^{-7}$

a) Într-o soluție saturată de AgBr:

$$AgBr \rightleftarrows \ldots\ldots + \ldots\ldots$$

b) La echilibru:

$$[Ag^+] = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots ;$$
$$[Br^-] = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

c) Să se calculeze constanta produsului de solubilitate a bromurii de argint la 25°C.

$K_{ps} = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$

3.7. Care este solubilitatea sulfatului de plumb în apă la 25°C dacă $K_{ps} = 1{,}3 \cdot 10^{-8}$?

$S_{PbSO_4} = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$

3.8. Concentrația ionilor Ag^+ într-o soluție saturată de cromat de argint la 25°C este $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ moli/l.
Atunci:

$K_{ps} = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$

3.9. 50 cm^3 soluție saturată de fosfat de argint conțin $3{,}25 \cdot 10^{-4}$ g de sare dizolvată. Care este valoarea constantei produsului de solubilitate? ($M_{Ag_3PO_4} = 418{,}7$)

$K_{ps} = \ldots\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$

3.10 Valorile constantelor K_{ps} la 25°C pentru Ag_2CO_3 și $CdCO_3$ sînt foarte apropiate între ele și egale cu aproximativ $6 \cdot 10^{-12}$.

Să se completeze tabelul dat în continuare comparîndu-se totodată valorile obținute.

Nr. crt.	*Compusul*	K_{ps}	*Solubilitatea*	
			molară (s), moli/l	g/l
1)	$CdCO_3$	$6 \cdot 10^{-12}$		
2)	Ag_2CO_3	$6 \cdot 10^{-12}$		

3.11. O situație des întîlnită în chimia analitică este de a afla cantitatea minimă de ioni precipitanți necesară a fi adăugată unei soluții pentru a produce precipitarea.

Concentrația la echilibru a ionilor de argint într-o soluție este $[Ag^+] = 3 \cdot 10^{-3}$ moli/l. Care trebuie să fie concentrația minimă de ioni Cl^- pentru a începe precipitarea clorurii de argint din soluție?
(la 25°C, pentru AgCl, $K_{ps} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$).

3.12. În cazul general al unei reacții de precipitare:

$$mB^{n+} + nA^{m-} \rightleftarrows \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \downarrow$$

expresia constantei produsului de solubilitate va fi:

$K_{ps} = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$

Funcție de cantitatea de precipitat din soluție, aceasta poate fi *nesaturată*, *saturată* sau *suprasaturată*, iar valoarea produsului ionilor componenți diferită.

a) Să se completeze tabelul dat în continuare, alegîndu-se în mod corect varianta corespunzătoare.

Nr. crt.	*Felul soluției*	*Produsul ionic*
1)	Nesaturată	.... (>/=/<) K_{ps}
2)	Saturată	.... (>/=/<) K_{ps}
3)	Suprasaturată	.... (>/=/<) K_{ps}

b) În care din situațiile prezentate la punctul *a)*:

1) se formează precipitat;

2) nu se formează precipitat.

3.13. Constanta produsului de solubilitate, K_{ps}, poate fi de asemenea utilizată la calcularea cantității maxime de reactiv, ce poate fi adăugată unei soluții, fără a se produce vreo reacție de precipitare cu ionii soluției respective.

Astfel, cantitatea de $CaCl_2$ ($M_{CaCl_2} = 111$), ce poate fi dizolvată într-un litru de soluție K_2CO_3 $1 \cdot 10^{-3}$ *m* fără a avea loc precipitarea $CaCO_3$ ($K_{ps} = 8{,}7 \cdot 10^{-9}$) trebuie să fie:

$CaCl_2 <$ .... g

3.14. O soluție conține amestecul de halogenuri alcaline indicate în tabelul care urmează:

Nr. crt.	*Halogenura* NaX	K_{ps} *pentru* AgX	c_{NaX}, *moli/l*
1)	NaCl	$1{,}8 \cdot 10^{-10}$	0,01
2)	NaBr	$7{,}7 \cdot 10^{-11}$	0,01
3)	NaI	$8 \cdot 10^{-17}$	0,01

a) Care dintre halogenurile respective va precipita prima la adăugarea, picătură cu picătură, a unei soluții de $AgNO_3$?

NaX = ...

b) Care este concentrația minimă de $AgNO_3$, necesară precipitării halogenurii de la punctul *a)*?

$c_{AgNO_3} =$ .... moli/l.

3.15. Conceptul de *produs de solubilitate*, exprimat cantitativ prin constanta ...., este util de asemenea și în calcularea concentrației de reactiv necesare pentru realizarea unei precipitări.

Astfel, concentrația minimă de ioni S^{2-} necesară precipitării sulfurii de nichel ($K_{ps} = 1 \cdot 10^{-22}$), dintr-o soluție de $Ni(NO_3)_2$ $1 \cdot 10^{-2}$ *m*, este:

$[S^{2-}] =$ .... moli/l.

3.16. Se amestecă un volum de soluție $Pb(NO_3)_2$ 10^{-2} *m* cu un volum egal de soluție KCl 10^{-2} *m*.

Să se arate dacă, după amestecarea soluțiilor, apare sau nu precipitatul de $PbCl_2$ ($K_{ps} = 1 \cdot 10^{-4}$).

3.17. Se amestecă un litru de soluție saturată de clorură de argint ($K_{ps} = 2{,}8 \cdot 10^{-10}$) cu un litru de soluție saturată de bromură de argint ($K_{ps} = 5{,}2 \cdot 10^{-13}$).

Care dintre următoarele afirmații referitoare la amestecul rezultat corespunde realității?

1) Nu are loc nici o reacție de precipitare;
2) Apare un precipitat de AgCl;
3) Apare un precipitat de AgBr;
4) Are loc precipitarea amestecului AgCl + AgBr.
5) Nu se poate preciza dacă este, ori nu, posibilă o precipitare.

Să se justifice răspunsul ales.

3.18. O soluție conține amestecul de săruri indicat în tabelul care urmează:

Nr. crt.	*Sarea*	*C moli/l*
1)	KCN	$1{,}6 \cdot 10^{-10}$
2)	$K_2C_2O_4$	$8{,}9 \cdot 10^{-2}$
3)	K_3PO_4	$2 \cdot 10^{-6}$

Se dau:

$$AgCN\ ;\quad K_{ps} = 1{,}6 \cdot 10^{-14}$$
$$Ag_2C_2O_4;\quad K_{ps} = 8{,}9 \cdot 10^{-12}.$$
$$Ag_3PO_4;\quad K_{ps} = 2 \cdot 10^{-21}.$$

Care dintre sărurile respective va precipita prima la adăugarea, în porțiuni mici, a unei soluții de azotat de argint?

a) KCN;
b) $K_2C_2O_4$;
c) K_3PO_4;
d) KCN și $K_2C_2O_4$ împreună;
e) $K_2C_2O_4$ și K_3PO_4 împreună;
f) Toate în același timp.

Se va alege răspunsul corespunzător dintre variantele propuse mai sus.

3.19. Constanta produsului de solubilitate a hidroxidului de aluminiu este $K_{ps} = 5 \cdot 10^{-33}$, iar cea a hidroxidului de magneziu $K_{ps} = 1 \cdot 10^{-11}$.

În general se poate considera că o precipitare este practic completă cînd în soluție, concentrația analitică a ionilor metalici, este mai mică de 10^{-5} moli/l.

1°. *a)* Cunoscîndu-se că $pH = 14 - pOH$ (v. și Cap. 2.) să se calculeze pH-ul soluției saturate de hidroxid de aluminiu.

$pH = \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots$

b) Să se calculeze solubilitatea hidroxidului de magneziu în condițiile de pH ale soluției de la punctul *a*).

$s = \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots$ moli/l.

2°. Un precipitat de hidroxid de aluminiu este impurificat cu hidroxid de magneziu.

Ați putea indica cel mai bun mod de a elimina impurificarea precipitatului de hidroxid de aluminiu?

• Influența diferiților factori asupra solubilității. Curbe de solubilitate

3.20. *a)* Solubilitatea, unui precipitat este influențată de prezența în soluție a unui *ion comun* cu unul dintre ionii componenți ai precipitatului. Această influență este cunoscută sub numele de *influența* .... și poate fi explicată calitativ cu ajutorul *Principiului lui* Le Chatelier (sau al deplasării echilibrului chimic).

b) Să se discute influența ionilor Ag^+ și Cl^- asupra echilibrului:

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

3.21. *a)* În general un precipitat este *(mai solubil/mai puțin solubil)* în apă pură decît într-o soluție care conține unul dintre ionii comuni cu ionii componenți ai precipitatului.

b) Să se argumenteze varianta corectă a afirmației de la punctul *a*), calculîndu-se solubilitatea molară a florurii de calciu ($K_{ps} = 4 \cdot 10^{-11}$) în:

1) apă; $s = \dots\dots\dots\dots\dots\dots$;
2) $CaCl_2$ 0,01 *m*; $s = \dots\dots\dots\dots\dots\dots$;
3) NaF 0,01 *m*. $s = \dots\dots\dots\dots\dots\dots$

3.22. Să se aranjeze următoarele situații în ordinea în care acestea micșorează solubilitatea sulfatului de bariu ($K_{ps} = 1 \cdot 10^{-10}$).

a) apă;
b) $BaCl_2$ 0,02 *m*;
c) Na_2SO_4 0,01 *m*.

Se va alege varianta corespunzătoare tăindu-se ceea ce nu corespunde realității.

$(a/b/c) < (a/b/c) < (a/b/c)$

3.23. Se adaugă $CaSO_4$ ($K_{ps} = 6 \cdot 10^{-5}$) la 250 cm^3 soluție K_2SO_4 0,02 *m*, iar amestecul se agită bine pînă la stabilirea echilibrului.

Care este cantitatea, în grame, de $CaSO_4$ dizolvată?

$(M_{CaSO_4} = 136)$.

3.24. *a)* În general solubilitatea unui precipitat *(crește/scade)* sub influența ionilor comuni.

b) Să se calculeze solubilitatea clorurii de argint, ($K_{ps} = 1 \cdot 10^{-10}$), în prezența unor cantități variabile de clorură de potasiu, completîndu-se tabelul:

Nr. crt.	C_{KCl} *moli/l*	S_{AgCl}, *moli/l*
1)	0	
2)	$1 \cdot 10^{-4}$	
3)	$2 \cdot 10^{-4}$	
4)	$4 \cdot 10^{-4}$	
5)	$6 \cdot 10^{-4}$	
6)	$8 \cdot 10^{-4}$	
7)	$1 \cdot 10^{-3}$	

c) Să se reprezinte în graficul din figura 3.1 variația solubilității AgCl, în funcție de concentrația ionului comun și să se verifice alegerea variantei de la punctul *a*).

Această curbă poartă numele de curbă de ....

3.25. *Curbele de solubilitate* dau o imagine clară asupra influenței ionului comun asupra solubilității compusului greu solubil respectiv.

a) În general, aceste curbe de solubilitate indică faptul că, reducerea solubilității precipitatelor se poate realiza prin *(mărirea/micșorarea)* cît mai mult posibilă a concentrației agentului de precipitare folosit.

b) În figura 3.2. este reprezentată grafic în coordonate logaritmice, curba de solubilitate a clorurii de argint obținută experimental într-un domeniu mai larg de concentrație a ionului comun Cl^-.

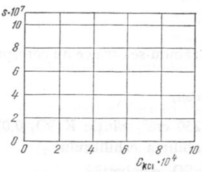


Fig. 3.1.

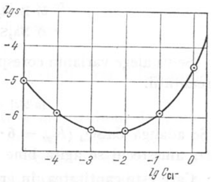


Fig. 3.2. Curba solubilității clorurii de argint în coordonate logaritmice.

Cum poate fi explicată această anomalie care se constată experimental în cazul solubilității clorurii de argint la concentrația $C_{Cl^-} > 10^{-2}\ m$?

c) Care este concluzia practică ce se poate trage din studiul curbei de solubilitate la AgCl, obținute experimental, pentru o precipitare cantitativă (totală) a ionilor Ag^+ dintr-o soluție?

3.26. În multe cazuri excesul de reactiv de precipitare poate duce la solubilizarea parțială sau chiar totală a precipitatului format, datorită, mai ales, formării unor specii complexe în care ionul comun funcționează ca ligand. În acest caz calculul solubilității precipitatului se face ținîndu-se seama și de reacțiile de complexare cu ionul comun.

a) În cazul precipitării ionilor Ag^+ cu ioni Cl^-, în exces de reactiv, precipitatul format se poate solubiliza:

Reacția de precipitare: $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons$ ..... ; $K_{ps} =$ .... × ....

Reacția de solubilizare: .... $+ Cl^- \rightleftharpoons$ ....

Reacția totală: .... + ... $\rightleftharpoons$ ....

$K =$ ....

b) Să se demonstreze următoarea relație, care se stabilește între solubilitatea clorurii de argint (s) și concentrația ionilor de clor $[Cl^-]$:

$$s = \frac{K_{ps}}{[Cl^-]}\left(1 + \frac{[Cl^-]^2}{K}\right).$$

(K_{ps} și K se referă la echilibrele chimice utilizate la punctul *a)*.

c) Pentru a afla concentrația ionilor de clor, pentru care solubilitatea AgCl este minimă, trebuie ca:

$$\frac{ds}{d[Cl^-]} = 0.$$

Cunoscîndu-se $K = 1{,}9 \cdot 10^{-5}$ să se determine concentrația $[Cl^-]$ de minimă solubilitate a AgCl.

$[Cl^-] =$ .... moli/l.

Să se compare această valoare cu cea rezultată din curba de solubilitate a AgCl obținută experimental și dată în figura 3.2. (v. problema 3.25).

3.27. Solubilitatea unui precipitat se poate produce nu numai prin complexarea ionului metalic de către ionul comun în mare exces. Rolul ligandului complexant poate fi luat și de numeroase alte specii ionice sau molecule neutre.

a) Să se indice modul în care are loc solubilizarea AgCl în prezența amoniacului:

.... + ... $\rightleftharpoons$ .... ; $K_{ps} =$ ....

.... + ... $NH_3 \rightleftharpoons$ ....

.... + ... $\rightleftharpoons$ .... ; $K =$ ....

b) Să se stabilească relația matematică a solubilității clorurii de argint în amoniac:

$s =$ ....

c) Să se indice în graficul alăturat (fig. 3.3) alura curbei de solubilitate a AgCl în NH_3.

3.28. Ionii OH^- constituie agentul de precipitare pentru numeroși ioni metalici. Spre exemplu, în mediu slab alcalin, Zn^{2+} formează hidroxidul de zinc:

$$Zn^{2+} + \ldots\ldots OH^- \rightleftarrows \ldots\ldots\ldots\ldots ; \quad K_{ps} = \ldots\ldots\ldots\ldots$$

pentru care $K_{ps} = 7{,}1 \cdot 10^{-18}$.

În mediu puternic alcalin însă, hidroxidul de zinc se solubilizează datorită formării unor hidroxocomplecși solubili dintre care cel mai stabil fiind $[Zn(OH)_4]^{2-}$:

$$\ldots\ldots\ldots\ldots \rightleftarrows \ldots\ldots\ldots\ldots$$

pentru care constanta de instabilitate:

$$K_4 = \frac{\ldots\ldots\ldots\ldots}{\ldots\ldots\ldots\ldots} = 2{,}2 \cdot 10^{-15}.$$

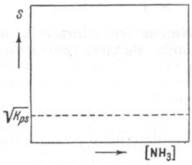


Fig. 3.3.

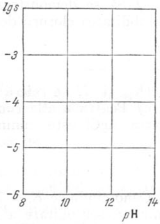


Fig. 3.4.

a) Să se calculeze solubilitatea hidroxidului de zinc pentru concentrațiile C_{OH^-} trecute în tabelul care urmează:

Nr. crt.	C_{OH^-}, *moli/l*	*p*OH	*p*H	*s*, *moli/l*	lg *s*
1)	0				
2)	10^{-5}				
3)	10^{-4}				
4)	10^{-3}				
5)	10^{-2}				
6)	10^{-1}				

b) Să se reprezinte grafic, în coordonate logaritmice (fig. 3.4), curba de solubilitate a hidroxidului de zinc, indicîndu-se domeniile de existență ale hidroxidului și hidroxocomplexului de zinc.

3.29. Precipitatul de $Al(OH)_3$ format în urma reacției:

$$Al^{3+} + 3\,OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_3;\; K_{ps} = [Al^{3+}] \cdot [OH^-]^3 = 5 \cdot 10^{-33},$$

într-un mare exces de ioni OH^- se solubilizează:

$$Al(OH)_3 + 3\,OH^- \rightleftharpoons [Al(OH)_6]^{3-}$$

1°. *a)* Reacția globală este dată de echilibrul:

.... ⇄ ....

caracterizat de constanta:

$$K_6 = \frac{\text{.......................}}{\text{.......................}}.$$

b) Solubilitatea, *s*, a hidroxidului de aluminiu în mediu puternic alcalin, va fi dată de suma speciilor ionice sub care se găsește aluminiu în soluție:

$$s = [Al^{3+}] + [Al(OH)_6^{3+}] \text{ (s-au neglijat hidroxocomplecșii inferiori).}$$

Înlocuindu-se $[Al^{3+}]$ și $[Al(OH)_6^{3-}]$ cu valorile acestora scoase din K_{ps} și respectiv K_6 se obține:

$$s = \frac{K_{ps}}{[OH^-]^3}\left(1 + \frac{[OH^-]^6}{K_6}\right),$$

sau înlocuind $[OH^-]^3 = (3s)^3$:

$$s^4 = \frac{K_{ps}}{3^3}\left(1 + \frac{[OH^-]^6}{K_6}\right);$$

în care, valoarea 1 din paranteză poate fi neglijată. Atunci:

$$s = \sqrt[4]{\frac{K_{ps}}{3^3}} \times \sqrt[4]{\frac{[OH^-]^6}{K_6}}$$

Pentru cazul cînd $[OH^-]^6 \ll K_6$, cel de-al doilea radical al expresiei de mai sus tinde către valoarea 1. Atunci:

$$s = \sqrt[4]{\frac{K_{ps}}{3^3}} = Constant.$$

Ați putea generaliza această expresie finală a solubilității pentru cazul unui hidroxid greu solubil de forma $Me(OH)_m$? (v. și 3.28.).

$s =$ ....

2°. În figura 3.5 este reprezentată grafic curba de solubilitate a $Al(OH)_3$ în mediu alcalin.

a) Din greșeală desenatorul a omis notarea solubilității corespunzătoare dreptei punctate din figură. Ați putea corecta această omisiune?

b) Care este valoarea numerică a solubilității hidroxidului de aluminiu corespunzătoare dreptei punctate din figura 3.5?

$s =$ .... moli/l.

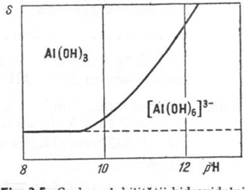


Fig. 3.5. Curba solubilității hidroxidului de aluminiu în mediu bazic.

3.30. Unul dintre cele mai importante efecte asupra solubilității precipitatelor îl prezintă *p*H-ul soluției.

a) În multe cazuri, anionul, A^- al compusului greu solubil BA, prezintă caracter bazic (bază conjugată unui acid slab HA). În aceste condiții dacă are loc protonarea bazei, implicit se deplasează și echilibrul de solubilizare al compusului greu solubil, conform schemei:

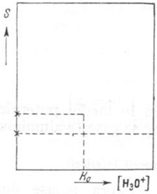


Fig. 3.6.

$$BA \downarrow \rightleftharpoons B^+ + A^- \qquad K_{ps} = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$\qquad\quad \updownarrow + H_3O^+$$

$$\qquad\quad HA + H_2O \qquad K_a = \frac{\ldots\ldots\ldots\ldots}{\ldots\ldots\ldots\ldots}$$

b) Să se demonstreze următoarea relație, care se stabilește între solubilitatea *s* a unui compus greu solubil, BA, în care A^- este baza conjugată acidului slab HA, și concentrația ionilor H_3O^+ în soluție apoasă:

$$\boxed{s = \sqrt{K_{ps}} \times \sqrt{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}}\,.}$$

(K_{ps} și K_a se referă la echilibrele chimice de la punctul *a*).

c) Să se schițeze în figura 3.6 graficul variației solubilității compusului greu solubil BA.

Din greșeală desenatorul a omis notarea unor valori semnificative pentru solubilitate. Ați putea corecta această omisiune?

3.31. În tabelul dat în continuare sînt indicați cîțiva acizi împreună cu sărurile greu solubile de argint respective, caracterizate prin constantele de aciditate și respectiv produsele de solubilitate ale acestora:

Nr. crt.	*Acidul*	*Sarea*	K_a	K_{ps}
1)	HCN	AgCN	$6{,}2 \cdot 10^{-10}$	$1{,}5 \cdot 10^{-14}$
2)	HNCS	AgNCS	$1{,}4 \cdot 10^{-1}$	$1{,}1 \cdot 10^{-12}$
3)	HCNO	AgCNO	$3{,}5 \cdot 10^{-4}$	$2{,}3 \cdot 10^{-7}$

a) Pentru *p*H = 7, să se aranjeze sărurile respective în ordinea solubilității acestora.

.... > .... > ....

b) Care va fi ordinea solubilității sărurilor respective, dacă pentru fiecare sare în parte $pH = pK_a$?

3.32. Anionul oxalic fiind un anion dibazic, solubilitatea oxalatului de calciu va fi influențată de aciditatea mediului. În acest caz:

a) Echilibrele chimice și constantele care le caracterizează sînt următoarele:

1) $CaC_2O_4 \rightleftharpoons$ .... + ...

$K_{ps} =$ .... $= 2{,}1 \cdot 10^{-9}$;

2) .... + $H_3O^+ \rightleftarrows$ .... + ...

$$k_{a_2} = \frac{\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots} = 5{,}4 \cdot 10^{-5};$$

3) .... + $H_3O^+ \rightleftarrows$ .... + ...

$$k_{a_1} = \frac{\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots} = 5{,}6 \cdot 10^{-2}.$$

Solubilitatea oxalatului de calciu este egală cu concentrația ionilor Ca^{2+} din soluție, sau cu suma celor trei forme de existență a acidului oxalic în soluție:

$s = [Ca^{2+}] =$ .... + ... + ...

Dar, funcție de constantele parțiale de aciditate k_{a_1} și k_{a_2}:

$s =$ .... ;

$s =$ .... ,

sau ținînd cont de K_{ps}, în care $[Ca^{2+}] = s$, se obține în final expresia:

$$s = \sqrt{K_{ps}} \times \sqrt{\left(1 + \frac{[H_3O^+]}{k_{a_2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{k_{a_1} \cdot k_{a_2}}\right)}\ .$$

b) Să se completeze tabelul de mai jos:

Nr. crt.	*p*H	$[H_3O^+]$	*s*, *moli/l*	lg *s*
1)	1			
2)	2			
3)	3			
4)	4			
5)	5			
6)	6			
7)	7			
8)	9			
9)	11			
10)	13			

c) De la o anumită valoare a *p*H-ului, solubilitatea oxalatului de calciu nu mai este influențată de aciditatea mediului.

1) Să se reprezinte în graficul figurii 3.7 curba de solubilitate a oxalatului de calciu, indicîndu-se totodată de la ce valoare a *p*H-ului, nu se mai constată o variație a solubilității oxalatului de calciu.

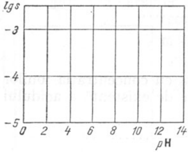


Fig. 3.7.

2) Pentru această valoare a *p*H-ului, care va fi solubilitatea molară a oxalatului de bariu ($K_{ps} = 1{,}1 \cdot 10^{-7}$) și a oxalatului de stronțiu ($K_{ps} = 5{,}6 \cdot 10^{-8}$)?

Să se stabilească ordinea solubilității acestor oxalați.

.... > .... > ....

3.33. Binecunoscutul student *Gică Ghinionescu* a primit, în cadrul unei analize generale de cationi, și următorul grup de cationi:

$$Zn^{2+},\ Cd^{2+},\ Mn^{2+},$$

care formează sulfuri greu solubile cu S^{2-}, așa cum reiese și din tabelul dat în continuare:

Nr. crt.	*Sulfura*	K_{ps}
1)	ZnS	$1{,}6 \cdot 10^{-24}$
2)	CdS	$7{,}9 \cdot 10^{-27}$
3)	MnS	$2{,}5 \cdot 10^{-10}$

Pentru separarea acestora de restul cationilor, a acidulat soluția ajustînd *p*H-ul la valoarea 3, apoi a efectuat precipitarea sulfurilor cu o soluție saturată de H_2S ($k_{a_1} = 8{,}9 \cdot 10^{-8}$; $k_{a_2} = 1{,}3 \cdot 10^{-13}$).

Din nefericire, și de această dată *Gică* a avut „ghinion", rezultatul analizei fiind *„Se repetă"*.

Ați putea să-i demonstrați amicului nostru unde a greșit?

3.34. Chiar și în mediu puternic acid argintul și mercurul formează sulfuri foarte greu solubile.

Valorile constantelor K_{ps} pentru sulfura de argint și sulfura mercurică sînt apropiate și egale cu $6{,}3 \cdot 10^{-50}$ și respectiv $0{,}2 \cdot 10^{-51}$.

Cunoscîndu-se, pentru H_2S, $k_{a_1} = 8{,}9 \cdot 10^{-8}$ și $k_{a_2} = 1{,}3 \cdot 10^{-13}$, să se calculeze solubilitățile acestor două sulfuri într-o soluție HCl $10^{-1}m$.

Capitolul 4

ECHILIBRE DE COMPLEXARE

- Tipuri de combinații complexe (4.1.—4.5)
- Stabilitatea combinațiilor complexe (4.6.—4.21.)
- Mascarea și demascarea ionilor (4.22.—4.25.)

Tipuri de combinații complexe

4.1. *Combinațiile complexe* sînt combinațiile care se formează prin coordinarea unor ioni sau molecule neutre numiți *liganzi*, în jurul unui *ion central* (de obicei ion metalic); în exteriorul ionului complex, astfel format, se găsesc alți ioni care neutralizează sarcina ionului complex.

De exemplu, în hexacianoferat (II) de potasiu, $K_4[Fe(CN)_6]$:

1) ionul central este .... ;
2) liganzii sînt .... ;
3) ionul complex este .... ;
4) ionii care neutralizează sarcina ionului complex, sînt ....

4.2. Sarcina unui ion complex este egală cu suma algebrică a sarcinilor ionului central și a grupelor coordinate.

Să se stabilească sarcinile următorilor ioni complecși:

1) $[Ag(NH_3)_2]$ .... ;
2) $[Cu(NH_3)_4]$ .... ;
3) $[Zn(CN)_4]$ .... ;
4) $[Ag(S_2O_3)_2]$ ....

4.3. Numărul grupărilor coordinate (liganzilor) poartă numele de *număr* sau *cifră* de *coordinație*. Acesta, este limitat și în general caracteristic ionului central.

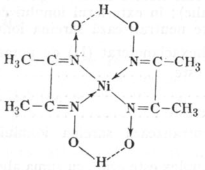
În marea majoritate a cazurilor numărul de coordinație este 4 sau 6 (iar în cazul argintului 2).

Unii liganzi se pot coordina (lega coordinativ) de ionul central prin două sau mai multe puncte de coordinare și de aceea se numesc *di-* sau în general *polidentați.*

Să se completeze tabelul dat în continuare:

Nr. crt.	*Ion metalic central*	*Ligand*	*Ion complex*	*Nr. de coordinație*
1)	Ag^+	Cl^-		
2)	Cu^{2+}		$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	
3)	Hg^{2+}	I^-		
4)		CN^-	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	
5)	Fe^{2+}	CN^-		6
6)			$[Sn(C_2O_4)_3]^{2-}$	
7)	Cu^{2+}	CH_2-NH_2 $\vert$ CH_2-NH_2		

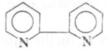
4.4. Un rol deosebit de important în chimia analitică îl ocupă așa-numitele combinații complexe „chelate". Acestea sînt compuși de coordinație în care ligandul se coordinează la ionul metalic central, prin două sau mai multe puncte de coordinare formînd cicluri. Grupările chelate care duc la obținerea unor cicluri de 5 sau 6 atomi cu legături covalente, covalent coordinative, sau ambele, dau combinații complexe deosebit de stabile. Cînd complexul chelat este o moleculă neutră, rezultă un precipitat foarte greu solubil în apă (solubil însă, în solvenți organici) cum ar fi, de exemplu, dimetilglioximatul de Ni (II):



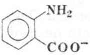
deosebit de important atît în analiza calitativă, cît și în analiza cantitativă.

La care dintre următorii reactivi, nu este de așteptat un efect de chelatizare?

1) $C_2O_4^{2-}$;
2) $H_2N-CH_2-COO^-$;
3) $CH_3-CO-CH_3$;
4) $H_3C-\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}-CH_3$;

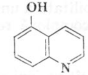
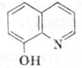
5) 

;

6) 

4.5. Stabilitatea complecşilor chelaţi este puternic influenţată de tipul heterociclului (ciclu conţinînd mai mult de un fel de atomi) care se formează.

Să se determine care dintre liganzii indicaţi în continuare ar putea forma cel mai stabil complex chelat cu un ion metalic M^{2+}?

1) CO_3^{2-} ; 2)  ; 3)  ;

4) $CH_3-\underset{\displaystyle SH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle SH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$; 5) $CH_3-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-NH_2$.

• Stabilitatea combinaţiilor complexe

4.6. Combinaţiile complexe, în majoritatea cazurilor electroliţi tari, în soluţie se găsesc *(total/parţial)* ionizaţi.

Spre exemplu:

I. $[Ag(NH_3)_2]Cl \longrightarrow$ ....

Funcţie de tăria legăturilor chimice dintre ionul central şi ligand ionul complex poate suferi şi el o ionizare în soluţie. Astfel:

II. $[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows$ ....

Măsura „stabilităţii" acestui ion complex este dată de constanta de echilibru:

$$K_2 = \frac{\dots\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots\dots},$$

care poartă numele de *constantă de instabilitate.* Inversul acestei constante:

$$\frac{1}{K_2} = \beta_2,$$

poartă numele de *constantă de stabilitate* sau de *formare* a complexului:

$$\beta_2 = \frac{\dots\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots\dots}.$$

Indicele 2 se referă la numărul de liganzi coordinaţi în jurul ionului metalic central.

4.7. Să se completeze în mod corespunzător tabelul:

Nr. crt.	*Echilibrul de complexare*	*Expresia constantei de stabilitate sau instabilitate*
1)	$Ag^+ +$ .... $\rightleftarrows [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$\beta_2 =$
2)	$Ni^{2+} +$ .... $NH_3 \rightleftarrows$	$\beta_6 =$
3)	.... $\rightleftarrows$	$K_6 = \frac{[Fe^{3+}][CN^-]^6}{[Fe(CN)_6^{3-}]}$
4)	$[Zn(OH)_4]^{2-} \rightleftarrows$	$K_4 =$

4.8. Constantele de stabilitate constituie un criteriu cantitativ de apreciere a stabilității unor ioni complecși.

a) Cu cît tendința de disociere a unui ion complex este mai mică cu atît combinația complexă respectivă este mai *(stabilă/puțin stabilă).*

b) Cu cît constanta de instabilitate a unui ion complex are o valoare mai mare, cu atît combinația complexă respectivă va fi mai *(stabilă/puțin stabilă).*

4.9. În tabelul care urmează se dau cîțiva ioni complecși ai Hg(II) împreună cu constantele de instabilitate ale acestora.

Ionul complex	$[HgCl_4]^{2-}$	$[HgBr_4]^{2-}$	$[HgI_4]^{2-}$	$[Hg(SCN)_4]^{2-}$
K_4	$8 \cdot 10^{-16}$	$2,3 \cdot 10^{-22}$	$5 \cdot 10^{-31}$	$1 \cdot 10^{-21}$

Să se ordoneze acești complecși în sensul scăderii stabilității:

.... > .... > .... > ....

4.10. În diferite lucrări sînt date fie constantele de stabilitate, fie constantele de instabilitate, ale ionilor complecși.

În tabelul dat în continuare sînt dați cîțiva ioni de cianuri complexe deosebit de stabile, împreună cu constantele de echilibru ale acestora. Dintr-o greșeală de dactilografiere, s-a omis indicarea în capul de tabel a felului constantelor respective (de stabilitate sau de instabilitate).

a) Ați putea corecta această omisiune?

Nr. crt.	*Ionul complex*	
1)	$[Cu(CN)_4]^{3-}$	$5 \cdot 10^{-31}$
2)	$[Au(CN)_4]^{-}$	$1 \cdot 10^{-56}$
3)	$[Cd(CN)_4]^{2-}$	$7,8 \cdot 10^{-18}$
4)	$[Zn(CN)_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-18}$
5)	$[Hg(CN)_4]^{2-}$	$3,1 \cdot 10^{-42}$

b) Să se ordoneze ionii complecși din tabel, în sensul creșterii stabilității acestora

< .... < .... < .... < ....

4.11. La adăugarea de amoniac într-o soluție care conține ioni Cu^{2+}, are loc formarea, nu numai a ionului complex $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, ci și a ionilor complecși intermediari caracterizați de constantele parțiale de stabilitate k_1, k_2, k_3 și k_4.

a) Să se scrie ecuațiile reacțiilor de formare în trepte a ionilor complecși ai Cu(II) cu NH_3, împreună cu expresiile constantelor de stabilitate parțiale ale echilibrelor respective:

1) .... $\rightleftharpoons$ ....

k_1 = ... ;

2) $\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \rightleftarrows \ldots\ldots\ldots\ldots$

$k_2 = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots;$

3) $\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \rightleftarrows \ldots\ldots\ldots\ldots$

$k_3 = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots;$

4) $\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \rightleftarrows \ldots\ldots\ldots\ldots$

$k_4 = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$

b) Să se arate că:

$$\beta_4 = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4.$$

c) Să se scrie ecuațiile echilibrelor totale de formare în trepte a aminelor complexe de Cu(II), caracterizate de constantele de formare succesive: β_1, β_2, β_3 și β_4:

1) $\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \rightleftarrows \ldots\ldots\ldots\ldots$

$\beta_1 = k_1 = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots;$

2) $\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \rightleftarrows \ldots\ldots\ldots\ldots$

$\beta_2 = k_1 \cdot k_2 = \ldots\ldots\ldots\ldots;$

3) $\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \rightleftarrows \ldots\ldots\ldots\ldots$

$\beta_3 = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 = \ldots\ldots\ldots;$

4) $\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \rightleftarrows \ldots\ldots\ldots\ldots$

$\beta_4 = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4 = \ldots\ldots$

4.12. Formarea succesivă în soluție a ionilor complecși în diferite trepte de coordinare este influențată de concentrația ligandului respectiv.

În general, în exces de ligand, se formează cu precădere ionul complex cu numărul de coordinare cel mai *(mic/mare)*.

Se dau speciile ionice în soluție:

1) Ag^+; 2) $Ag(NH_3)^+$; 3) $Ag(NH_3)_2^+$.

$k_1 = 1{,}8 \cdot 10^3$; $k_2 = 9{,}4 \cdot 10^3$.

Să se indice care dintre acestea va predomina în soluție dacă avem următoarele situații:

a) Exces de amoniac.

b) Exces de ioni de argint.

c) Cantități egale de ioni de argint și amoniac.

d) Exces dintr-un alt ion metalic care formează, de asemenea, complex cu NH_3, a cărui constantă de stabilitate are valoarea 10^{10}.

e) Exces dintr-un alt ligand care formează, de asemenea, complex cu ionii de Ag^+, a cărui constantă de stabilitate are valoarea 10.

4.13. „Distinsul" și „stimatul" nostru coleg *Gică Ghinionescu*, a citit undeva, nu-și mai amintește exact unde, că ionii Hg^{2+} dau cu KI un precipitat roșu cărămiziu de HgI_2. Dorind să obțină și el acest precipitat, *Gică* a luat într-o eprubetă aproximativ 10 cm^3 soluție de iodură de potasiu concentrată, apoi a adăugat „cu multă grijă" (chiar „în picătură") o soluție diluată de clorură mercurică.

Spre marea uimire a lui *Gică*, în eprubeta sa nu a apărut nici un precipitat, deși efectuase cu foarte multă „atenție" acest experiment. „Unde am greșit oare?" Se întreba *Gică*.

Ați putea să-l ajutați pe colegul nostru să dezlege „misterul"?

4.14. Cu ajutorul constantelor de instabilitate, K_n, sau a constantelor de stabilitate, β_n, se pot efectua calcule cantitative privind concentrațiile la echilibru ale speciilor chimice participante la echilibrele de complecsare.

Într-o soluție preparată prin dizolvarea a 0,05 moli sare de Cu(II), într-un litru de soluție NH_3 4*m*, la echilibru, concentrația ionilor Cu^{2+} necomplecsați, va fi:

$[Cu^{2+}]$ = ...moli · l^{-1}

($K_4 = 2{,}6 \cdot 10^{-13}$).

4.15. Să se calculeze concentrația la echilibru a ionilor de Ag^+ dintr-un litru de soluție, obținută prin amestecarea unor soluții de Ag^+ și NH_3, astfel încît, în final, concentrațiile totale să fie: $C_{Ag^+} = 1 \cdot 10^{-3} m$, iar $C_{NH_3} = 1 m$. ($K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$).

$[Ag^+]$ = ...moli · l^{-1}.

4.16. Constanta de stabilitate a aminei complexe de argint, în prima treaptă de complexare, are valoarea $\beta_1 = 1{,}8 \cdot 10^3$.

a) Considerîndu-se concentrațiile din problema precedentă (**4.15**), să se calculeze concentrația la echilibru a ionului complex $Ag(NH_3)^+$ și să se verifice aproximația privind neglijarea concentrației acestui ion complex în problema precedentă.

b) Care este valoarea constantei parțiale de formare, k_2, a acestui sistem?

4.17. Ionii Fe^{3+} formează cu SCN^- o serie de complecși succesivi intens colorați în roșu, conform reacției generale:

$$Fe^{3+} + n\,SCN^- \rightleftarrows [Fe(SCN)_n]^{(3-n)+}.$$

În tabelul alăturat sînt date constantele succesive de stabilitate pentru primii trei complecși, care se formează. Să se completeze toate rubricile acestui tabel cu valorile corespunzătoare.

Nr. crt.	*Complex*	*n*	k_n	β_n	K_n
1)		1	130		
2)	$[Fe(SCN)_2]^+$				$4{,}8 \cdot 10^{-4}$
3)		3		$2{,}08 \cdot 10^3$	

4.18. Ionii de argint formează cu cianurile alcaline ionul complex $Ag(CN)_2^-$ deosebit de stabil ($K_2 = 1{,}8 \cdot 10^{-19}$).

Care este cantitatea, în moli la litru, de cianură de potasiu care ar trebui adăugată la un litru de soluție care conține $C_{Ag^+} = 1 \cdot 10^{-3}$ moli · l^{-1},

astfel încît, concentrația la echilibru a ionilor de argint să nu depășească 10^{-20} moli $\cdot l^{-1}$?

Se va neglija concentrația argintului folosită în prima treaptă de complexare.

4.19. Ionul complex $Hg(SCN)_4^{2-}$($K_4 = 1 \cdot 10^{-21}$), este mult utilizat în analiza calitativă la identificarea unor cationi.

Cîți moli sulfocianură de potasiu trebuie să se adauge la 100 cm^3 soluție $Hg(NO_3)_2$ 0,016 *m*, astfel încît concentrația la echilibru a ionilor Hg^{2+} să se reducă la $1 \cdot 10^{-18}$ *m*? (Se vor neglija complecșii inferiori).

4.20. Ionii Sr^{2+} formează cu NO_3^- un ion complex foarte puțin stabil. O soluție care conținea inițial $Sr(ClO_4)_2$ $5 \cdot 10^{-4}m$ și KNO_3 $5 \cdot 10^{-2}m$, s-a găsit a avea numai 75% din stronțiu necomplexat, restul fiind sub formă de $Sr(NO_3)^+$.

În aceste condiții constanta de formare a acestui ion complex are valoarea:

$$\beta_1 = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

4.21. Concentrațiile totale ale Pb^{2+} și Cl^-, într-o soluție sînt:

$$C_{Pb^{2+}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{moli} \cdot l^{-1};$$

$$C_{Cl^-} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ moli} \cdot l^{-1},$$

iar constantele de formare succesive ale primilor doi clorocomplecși, au valorile $k_1 = 12{,}5$ și $k_2 = 14{,}5$.

Să se calculeze conținutul procentual al următoarelor specii la echilibru:

$$[Pb^{2+}] = \ldots\ldots\ldots\ldots\%;$$

$$[PbCl^+] = \ldots\ldots\ldots\ldots\%;$$

$$[PbCl_2] = \ldots\ldots\ldots\ldots\%.$$

• Mascarea și demascarea ionilor

4.22. Reacțiile de complexare sînt mult utilizate în analiza chimică, ca un mijloc de a micșora concentrația ionilor metalici din soluție, astfel încît aceștia să nu mai precipite cu o serie de alți reactivi.

Acest mod de a evita sau înlătura prezența unor ioni metalici din soluție poartă numele de *mascare*.

Prin mascare ionii metalici sînt inactivați datorită trecerii lor în combinații complexe stabile.

Schematic, procesul de mascare al unui ion metalic, M^+, poate fi reprezentat sub forma a două echilibre competitive:

$$\begin{array}{ccc} MX\downarrow & \overset{K_{ps}}{\rightleftharpoons} & M^+ + X^- \\ & & + \\ & & nL \\ & & \updownarrow \beta_n \\ & & [ML_n]^{2+} \end{array}$$

în care, X^- reprezintă agentul precipitant, iar L, ligandul formator de complex.

K_{ps} şi β_n sînt constanta produsului de solubilitate şi respectiv constanta de formare a complexului (v. şi cap. 3. „Echilibre de precipitare").

Ţinîndu-se cont de echilibrele competitive de mai sus să se calculeze care este cantitatea de amoniac ce trebuie adăugată la o soluţie, care conţine:

$$c_{Ag^+} = 0{,}004m;$$

$$c_{Cl^-} = 0{,}001\,m,$$

astfel încît să nu aibă loc precipitarea clorurii de argint. (Pentru AgCl, $K_{ps} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$, iar pentru $Ag(NH_3)_2^+$, $K_2 = 5{,}9 \cdot 10^{-8}$).

4.23. Mascarea unor ioni sub formă de cianuri complexe are o deosebită importanţă la separarea şi identificarea unor cationi sub formă de sulfuri. Astfel, identificarea ionului Cd^{2+}, ca sulfură de cadmiu (un precipitat galben intens) nu poate fi făcută în prezenţa Cu^{2+}, deoarece acesta precipită ca sulfură de culoare neagră. Dacă ionii Cu^{2+} sînt mascaţi cu un exces de cianură de potasiu sub formă de cianură complexă cuproasă $[Cu(CN)_4]^{3-}$ (în care are loc şi o reducere a Cu^{2+} la Cu^+), atunci ionii Cd^{2+} pot fi uşor puşi în evidenţă sub formă de CdS.

Folosindu-se datele din tabelele date în continuare, să se determine care este concentraţia minimă de KCN necesară a fi adăugată unei

Compus	K_{ps}
$CdsCu_2S$	$7 \cdot 10^{-28}$
Cu_2S	$3 \cdot 10^{-50}$

Ion complex	K_4
$Cd(CN)^{2-}$	$1 \cdot 10^{-17}$
$Cu(CN)^{3-}$	$5 \cdot 10^{-28}$

soluţii, în care, $C_{Cd^{2+}} = C_{Cu^{2+}} = 0{,}1$ moli$\cdot l^{-1}$, astfel încît, să aibă loc precipitarea Cd^{2+}, dar nu şi a Cu^{2+}, atunci cînd soluţia se saturează cu H_2S (pentru o soluţie saturată $C^{S^{2-}} = 2 \cdot 10^{-5}$ moli$\cdot l^{-1}$).

4.24. *a*) Să se arate că constanta echilibrului de dizolvare a clorurii de argint în amoniac:

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \rightleftharpoons \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

are valoarea $K = 3{,}06 \cdot 10^{-3}$.

(Pentru AgCl, $K_{ps} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$, iar pentru $Ag(NH_3)_2^+$, $\beta_2 = 1{,}7 \cdot 10^7$.)

b) Folosindu-se valoarea constantei *K* de la punctul *a*), să se calculeze cantitatea minimă de NH_3 necesară dizolvării totale a 0,05 moli AgCl dintr-un litru de soluţie.

4.25. Într-un litru de soluţie se dizolvă 0,001 moli Ag^+ şi 0,5 moli NH_3 ($\beta_2 = 1{,}7 \cdot 10^7$). Acestei soluţii, i se adaugă 0,1 moli Cl^- şi 0,01 moli I^- ($K_{ps(AgCl)} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$; $K_{ps(AgI)} = 1{,}5 \cdot 10^{-16}$).

Care dintre afirmaţiile de mai jos referitoare la amestecul final rezultat corespunde realităţii?

1) Apare un precipitat format din AgCl şi AgI;
2) Apare un precipitat format din AgCl;
3) Apare un precipitat format din AgI;
4) Nu apare nici un precipitat datorită existenţei ionului complex $Ag(NH_3)_2^+$;
5) În soluţie nu are loc nici o interacţie între particulele existente.

Să se justifice răspunsul ales.

(Se va neglija variaţia de volum a soluţiei, la adăugarea reactivilor.)

Capitolul 5

ECHILIBRE REDOX

- **Număr de oxidare. Reacții redox (5.1.—5.12.)**
- **Potențial redox. Potențial standard (5.13.—5.24.)**
- **Ecuația lui N e r n s t (5.25.—5.35.)**
- **Constanta de echilibru redox (5.36.—5.39)**

• Număr de oxidare. Reacții redox

5.1. *Reacțiile redox* se produc cu transfer de ...., de la *(oxidant/reducător)* la *(reducător/oxidant)*, iar fiecărei substanțe cu caracter oxidant sau reducător, îi corespunde și forma sa conjugată respectivă.

5.2. Numărul care arată sarcina electrică pe care ar avea-o un atom dintr-un compus chimic, dacă prin ruperea legăturilor chimice, acesta s-ar transforma într-un ion, poartă denumirea de *treaptă, cifră* sau *număr de* .... Acest număr determină „valența aparentă" a atomilor într-un compus chimic oarecare.

5.3. În foarte mulți compuși chimici, numărul de oxidare al atomilor se calculează pornindu-se de la atribuirea pentru atomii H și O, a numerelor de oxidare .... și respectiv .... Astfel, numerele de oxidare ale clorului în acizii săi oxigenați sînt:

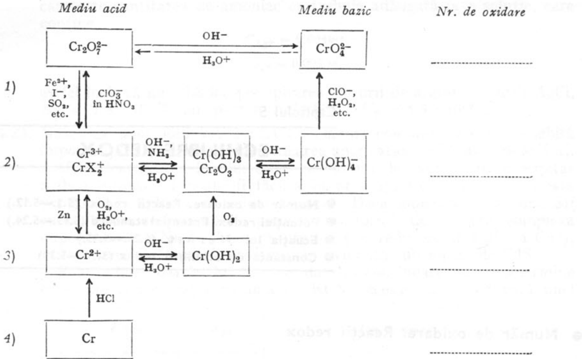
1) HClO: ....;
2) $HClO_2$: ....;
3) $HClO_3$: ....;
4) $HClO_4$: ....

5.4. Să se identifice numerele de oxidare pentru fiecare atom component al următoarelor molecule sau ioni:

1) Ne : Ne ....;
2) SO_2 : S ....; O ....;
3) K_2CrO_4 : K ....; Cr..............; O ....;
4) $KMnO_4$: K ....; Mn ....; O ....;
5) $[Sn(OH)_6]^{2-}$: Sn..............; O ....; H ....

5.5. Conceptul numărului de oxidare este util în organizarea chimică a elementelor care intervin în practica analitică, așa cum se arată în schema

dată în continuare, pentru cazul compușilor cromului. Să se completeze această schemă cu numerele de oxidare corespunzătoare fiecărei trepte de oxidare.



5.6. În schema care urmează sînt indicate numerele de oxidare ale azotului în diferiții săi compuși.

3−	NH_3; NH_4^+
0	N_2
1+	N_2O
2+	NO
3+	N_2O_3; HNO_2; NO_2^-
4+	NO_2 (N_2O_4)
5+	N_2O_5; HNO_3; NO_3^-

Din această schemă rezultă că:

a) Nitriții pot fi oxidați la compușii azotului în care acesta se află în treptele de oxidare .... și ....

b) Nitriții pot fi reduși la compușii azotului în care acesta se află în treptele de oxidare ....

5.7. Procesul de oxido-reducere este unitar. Numărul electronilor cedați de reducător trebuie să fie egal cu numărul electronilor acceptați de către

oxidant. În acest fel reducătorul se va ...., iar oxidantul se va .... la formele conjugate ale acestora.

Echilibrul redox care se stabilește între două cupluri (notate prin *1* și *2*), oxidant (*Ox*) – reducător (*Red*), conjugate, poate fi reprezentat în mod general astfel:

.... + ... $\rightleftarrows$ .... + ...

5.8. Echilibrul redox general:

$$Ox_1 + Red_2 \rightleftarrows Red_1 + Ox_2$$

$$(Ox_1 \xrightarrow{+ne^-} Red_1;\quad Red_2 \xrightarrow{-ne^-} Ox_2)$$

poate fi redat și prin semireacțiile cuplurilor redox conjugate:

(*I*) .... $\rightleftarrows$ .... (Reducere)

(*II*) .... $\rightleftarrows$ .... (Oxidare)

5.9. Unei soluții care conține ioni Sn^{2+}, i se adaugă o soluție care conține Fe^{3+}.

a) Să se scrie semireacțiile cuplurilor redox conjugate, egalîndu-se în partea dreaptă a semireacțiilor, numărul electronilor transferați:

.... $\rightleftarrows$ ..... | × ....

.... $\rightleftarrows$ ..... | × ....

b) Să se scrie echilibrul redox general care se stabilește, între componentele soluțiilor reactante:

.... $\rightleftarrows$ ....

c) Numărul electronilor schimbați permite deducerea .... *stoechiometrici* ai reacției redox respective.

5.10. Pe baza electronilor transferați, să se stabilească coeficienții stoechiometrici și să se completeze următoarele ecuații ale reacțiilor redox:

1) $\ldots K_2Cr_2O_7 + \ldots H_2SO_3 + \ldots H_2SO_4 \longrightarrow \ldots + \ldots + \ldots$

2) $\ldots KMnO_4 + \ldots FeSO_4 + \ldots H_2SO_4 \longrightarrow \ldots + \ldots + \ldots + \ldots$

3) $\ldots AuCl_3 + SnCl_2 + \ldots \longrightarrow \ldots + \ldots + \ldots$

5.11. Tendința oxidanților sau reducătorilor de a fixa sau ceda electroni este diferită, în funcție de structura electronică a acestora.

a) Cu cît un oxidant fixează mai *(greu/ușor)* electroni, cu atît el este un *oxidant mai puternic.*

b) Cu cît un reducător cedează mai greu electronii, cu atît el este un reducător mai *(puternic/slab)*.

5.12. În cazul cuplului redox conjugat:

$$Ti^{4+} + e^- \rightleftarrows Ti^{3+}$$

ionul Ti^{3+} este un reducător puternic.

Ce se poate spune despre puterea oxidantă sau reducătoare a ionului Ti^{4+}?

• Potențial redox. Potențial standard

5.13. Capacitatea de a se oxida sau reduce, a diferitelor soluții de cupluri redox conjugate, poate fi pusă în evidență experimental, prin introducerea în sistemul respectiv a unui *electrod* (conductor metalic) neatacabil (Pt, Au, Pd etc.). Acesta joacă rolul de suport al electronilor angajați într-un echilibru redox și poartă numele de *electrod inert*, iar potențialul redox care apare la suprafața sa cu soluția sistemului redox, este o mărime care indică *puterea* oxidantă sau reducătoare a sistemului respectiv.

Prin convenție, potențialul sistemului:

$$2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2$$

în condiții *standard* (activitatea ionilor de hidrogen $a_{H^+} = 1$, iar presiunea hidrogenului egală cu 1 atm.), se consideră egal cu .... , la orice temperatură și în orice mediu.

5.14. În practică potențialul unui singur electrod nu poate fi măsurat. Ceea ce se măsoară este diferența de potențial a unei *celule electrochimice* alcătuite din doi electrozi, unul *indicator*, iar altul de *referință*.

O celulă electrochimică se reprezintă schematic astfel:

Electrod indicator	*Soluție de electrolit*	*Electrod de referință*

Potențialele tuturor cuplurilor redox se raportează la electrodul de hidrogen. Dacă se lucrează în condiții standard (activitatea tuturor speciilor egală cu unitatea) potențialul cuplului redox, se notează cu $E°$ și poartă numele de *potențial redox* ....

5.15. Potențialul redox standard, $E°$, este o mărime specifică fiecărui cuplu redox, putînd caracteriza tăria oxidanților și reducătorilor.

Cu cît $E°$ are o valoare mai mare cu atît mai *(mare/mică)* va fi puterea oxidantă a sistemului respectiv.

5.16. În tabelul alăturat, sînt date cîteva cupluri redox împreună cu potențialele standard respective.

Nr. crt.	*Cuplul redox*	*E°,V*
1)	$Co^{3+} + e^- \rightleftarrows Co^{2+}$	+1,82
2)	$Au^{3+} + 3e^- \rightleftarrows Au$	+1,50
3)	$Br_2 + 2e^- \rightleftarrows 2Br^-$	+1,07
4)	$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Hg_2^{2+}$	+0,92
5)	$Ag^+ + e^- \rightleftarrows Ag$	+0,80
6)	$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$	+0,77
7)	$I_2 + 2e^- \rightleftarrows 2\,I^-$	+0,54
8)	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu$	+0,34
9)	$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftarrows Sn^{2+}$	+0,15
10)	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Sn$	−0,14
11)	$V^{3+} + e^- \rightleftarrows V^{2+}$	−0,26
12)	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Fe$	−0,44
13)	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Zn$	−0,76

Cel mai puternic agent de oxidare este forma oxidată a cuplului redox din partea de *(sus/jos)* a tabelului.

5.17. Se dau următorii reactanţi:

$$V^{3+},\ Sn^{4+},\ Fe^{2+},\ Br_2,\ Au,\ Co^{3+}.$$

Folosindu-se tabelul din problema precedentă (**5.16**):

a) Să se ordoneze reactanţii respectivi în funcţie de creşterea puterii oxidante:

< < < < <
....

b) Rezultă că, cel mai puternic agent de reducere este forma redusă a cuplului redox din partea de *(sus/jos)* a tabelului.

5.18. Să se ordoneze următorii reactanţi în funcţie de scăderea puterii reducătoare:

$$Hg_2^{2+};\quad Au;\quad I^-,\quad Cu^{2+},\quad Cu,\quad Sn$$

> > > > >
....

(v. şi tabelul de la problema **5.16.**).

5.19. În concordanţă cu recomandările *IUPAC (Uniunea Internaţională de Chimie Pură şi Aplicată)*, potenţialele standard ale diferitelor semireacţii redox sînt date pentru reacţiile de reducere respective, scrise de la stînga spre dreapta (aşa cum sînt date şi în tabelul de la problema **5.16.**). Spre exemplu:

$$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Zn;\ E^0 = -\ 0,76\ V;$$
$$2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2;\ E^0 = 0,00\ V;$$
$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu;\ E^0 = +\ 0,34\ V.$$

Dacă, una dintre semireacţiile care participă la un sistem redox, se scrie ca oxidare, atunci trebuie să se aibă grijă să se schimbe semnul potenţialului standard respectiv. Astfel, potenţialele standard ale semireacţiilor de oxidare de mai jos, vor fi:

1) $Zn \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e^-;\ E^0 =$ ....V;
2) $Cu \rightleftarrows Cu^{2+} + 2e^-;\ E^0 =$ ....V.

5.20. *a*) Pentru a afla potenţialul standard al unei celule la care participă un sistem redox, se scade semireacţia de reducere de la electrodul din stînga, din semireacţia de reducere de la electrodul din dreapta; de asemenea se scad în acelaşi fel şi potenţialele standard respective. Spre exemplu:

Dreapta: $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu\ ;\ E^\circ = +\ 0,34\ V;$
Stînga : $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Zn\ ;\ E^\circ = -\ 0,76\ V;$

.... $\rightleftarrows$ .... ; $E^\circ =$ ......V.

b) Semnul potenţialului standard al celulei dă şi polaritatea electrodului din dreapta celulei.

Să se indice în paranteze polarităţile electrozilor în cazul celulei:

(....) Zn | Zn^{2+}, Cu^{2+} | Cu (....)

5.21. Întotdeauna cînd potențialul standard al unei celule, în condiții standard, are valoarea pozitivă aceasta indică faptul că reacția redox a sistemului se desfășoară spontan de la stînga către dreapta.

În tabelul care urmează, se dau potențialele standard ale cîtorva cupluri conjugate redox:

Nr. crt.	*Cuplul redox*	$E°(V)$
1)	$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$	+1,61
2)	$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$	+0,85
3)	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,77
4)	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	−0,13
5)	$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$	−0,40

Să se indice care dintre sistemele redox de mai jos, în condiții standard, se pot desfășura spontan de la stînga spre dreapta.

a) $Pb^{2+} + Hg \rightleftharpoons Pb + Hg^{2+}$

b) $Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$

c) $2Fe^{2+} + Cd^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + Cd$

5.22. Consultîndu-se tabelul de la problema **5.16.**, să se aleagă cel mai bun reactiv pentru a realiza următoarele procese redox:

a) Oxidarea Cu la Cu^{2+}, dar nu și a Au la Au^{3+};

b) Reducerea Br_2 la Br^-, dar nu și a I_2 la I^-;

c) Reducerea Sn^{4+} la Sn^{2+}, dar nu și a Sn^{2+} la Sn.

5.23. În cazul în care este necesară multiplicarea semireacțiilor unor sisteme redox, pentru egalarea coeficienților, potențialele standard *(sînt/nu sînt)* afectate.

a) Să se justifice varianta de răspuns aleasă.

b) Folosindu-se datele din tabelul de la problema **5.16**, să se calculeze potențialul standard al celulei, în care avem sistemul redox:

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

c) Să se indice dacă reacția de la punctul *b)* poate avea loc (în condiții standard).

5.24. La unul dintre testele de verificare a cunoștințelor, bătrînului nostru amic *Gică Ghinionescu*, i se cerea să indice dacă următoarele reacții redox (în condiții standard), sînt posibile a se desfășura spontan de la stînga spre dreapta:

a) $V^{3+} + Fe^{2+} \longrightarrow V^{2+} + Fe^{3+}$

b) $Cu^{2+} + Zn \longrightarrow Cu + Zn^{2+}$

c) $2Hg^{2+} + Sn \longrightarrow Hg_2^{2+} + Sn^{2+}$

d) $I_2 + 2Ag \longrightarrow 2I^- + 2Ag^+$

e) $2Au^{3+} + 6I^- \longrightarrow 2Au + 3I_2$

După îndelungi consultări ale unor tabele cu potențiale standard (ca cel din problema **5.16.**), *Gică* a răspuns, cităm: „Toate reacțiile sînt posibile".

Ce părere aveți despre acest răspuns?

• Ecuația lui N e r n s t

5.25. Potențialul redox al unui electrod inert este funcție de concentrațiile (sau mai exact de activitățile) cuplului redox în care a fost introdus electrodul. Relația ce se stabilește între potențialul electrodului și concentrațiile la echilibru ale cuplului redox poartă numele de *ecuația lui* N e r n s t. Astfel, pentru semireacția generală:

$$n\ Ox + ze^- \rightleftharpoons m\ Red$$

Ecuația lui N e r n s t are forma:

$$E = \dots\dots + \frac{\dots\dots}{\dots\dots} \ln \frac{\dots\dots}{\dots\dots}$$

în care: E este potențialul (în volți) al electrodului; $E°$ — potențialul standard; R — constanta gazelor; T — temperatura absolută; z — numărul de electroni implicați; F — numărul lui F a r a d a y; Ox și Red — concentrația formei oxidate și respectiv reduse; n și m — coeficienții stoechiometrici.

Să se scrie ecuația lui N e r n s t pentru cuplurile redox:

a) $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$

b) $Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$

5.26. Pentru 25°C, dacă se face trecerea de la logaritm natural la logaritm zecimal, ecuația lui N e r n s t capătă forma:

$$E = E° + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[Ox]^n}{[Red]^m}.$$

Care este potențialul unui electrod de platină, față de electrodul standard de hidrogen (*ESH*), la 25°C, dacă acesta se află introdus în soluții care conțin amestecurile:

a) Fe^{3+} 0,1 *m* și Fe^{2+} 0,01 *m*

b) Fe^{3+} 0,01 *m* și Fe^{2+} 0,1 *m*

($E°_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771$ V).

5.27. În cazul sistemelor în care una dintre formele conjugate ale cuplului redox se află în stare pură, solidă sau lichidă, activitatea acestora se consideră egală cu unitatea, deoarece concentrațiile substanțelor în

fazele lor pure sînt constante și independente de cantitățile celei de a 2-a faze. Atunci, ecuațiile tip N e r n s t, ale semireacțiilor:

$$a)\ Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$$
$$b)\ 1/2\ Br_2 + e^- \rightleftharpoons Br^-$$

vor căpăta (pentru 25°C) forma:

a) ....
b) ....

5.28. Care este potențialul unui electrod de zinc (la 25°C), introdus într-o soluție de Zn^{2+} 10^{-4} *m*?

($E°_{Zn^{2+}/Zn} = -0,67$ V)·
$E =$ ....V.

5.29. În general, sistemele redox sînt afectate și de celelalte particule care se găsesc în soluție. Spre exemplu, reducerea ionilor dicromici la Cr^{3+}, se realizează în mediu acid, conform semireacției redox complexe (la care participă, pe lîngă cuplul redox conjugat și alte particule, cum ar fi, de exemplu, ionii de hidroniu):

$$Cr_2O_7^{2-} + \ldots\ldots \rightleftharpoons Cr^{3+} + \ldots\ldots;\ E° = +\ 1,33\ V.$$

Potențialul standard al acestei semireacții, este dat de potențialul electrodului inert cînd nu numai activitatea ionilor .... este egală cu unitatea, ci, de asemenea și a ionilor ....

În acest caz ecuația lui N e r n s t va avea forma:

.... (25°C)

5.30. În cazul semireacției redox complexe (care are loc în mediu acid):

$$MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 12H_2O\ \ (E° = +\ 1,51\ V)$$

ecuația lui N e r n s t:

$$E = E° + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H_3O^+]^8}{[Mn^{2+}]},$$

se poate scrie și sub forma:

$$E = E° + \ldots\ldots + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]},$$

sau:

$$E = E°' + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]},$$

în care:

$E°' =$ ....

$E°'$, se numește *potențial redox standard aparent* sau *formal*.
(În realitate acesta include și coeficienții de activitate ai speciilor ionice respective.)

5.31. În general, potențialele standard aparente ale sistemelor redox reprezintă cazurile reale întîlnite în chimia analitică. Aceste potențiale standard aparente, depind de mediul de reacție (tărie ionică, *p*H etc.).

În tabelul care urmează, sînt date două semireacții redox împreună cu potențialele ($E°$) și potențialele standard aparente ($E°'$).

Semireacția redox	$E°$,V	$E°'$, V	*Mediul*
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+ 0,77	+ 0,68	H_2SO_4 1 *m*
$Fe(CN)_6^{3-}$ e^- + $\rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	+ 0,36	+ 0,72	H_2SO_4 1 *m*

Pentru sistemul redox:

$$Fe^{3+} + Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons Fe^{2+} + Fe(CN)_6^{3-}$$

Să se indice dacă reacția poate avea loc spontan de la stînga la dreapta:

a) În condiții standard

b) În mediu de H_2SO_4 1*m*.

5.32. Se dă semireacția redox complexă, în soluție:

$$MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 12H_2O \ (E° = +1{,}51 \text{ V})$$

Să se calculeze potențialul unui electrod inert, introdus în această soluție cînd:

$$[MnO_4^-] = [Mn^{2+}],$$

pentru următoarele situații:

1) $[H_3O^+] =$ 1 *m*; $E =$ ....;

2) $[H_3O^+] = 10^{-1}m$; $E =$ ....;

3) *p*H = 2 ; $E =$ ....;

4) *p*H = 4 ; $E =$ ....

Deci, scăderea acidității soluției *(crește/scade)* puterea oxidantă a MnO_4^-.

5.33. Pentru a se determina potențialul unei celule (E_{Cel}), la care participă un sistem redox (format din două cupluri redox conjugate), cînd concentrațiile ionilor nu sînt 1 *m*, se calculează, cu ajutorul ecuației lui Nernst, mai întîi potențialele fiecărei semireacții a celulei, apoi se face diferența acestora.

Cunoscîndu-se potențialele standard ale cuplurilor conjugate redox: Cu^{2+}/Cu și Zn^{2+}/Zn ca fiind: $E°_{Cu^{2+}/Cu} = +0{,}34$ V și respectiv $E°_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76$ V, să se calculeze potențialul celulei:

Zn | Zn^{2+}(2*m*) || Cu^{2+}(0,01 *m*) | Cu (la 25°C);

$E_{Cel.} =$ ....

5.34. Se dă celula:

$$Fe \mid Fe^{2+} \parallel Cd^{2+} \mid Cd \qquad (25°C)$$

1°. Să se scrie semireacțiile și reacția totală a celulei:

$$\ldots\ldots\ldots \rightleftarrows \ldots\ldots\ldots; \quad E^\circ_{Cd^{2+}/Cd} = -0,40 \text{ V};$$

$$\ldots\ldots\ldots \rightleftarrows \ldots\ldots\ldots; \quad E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44 \text{ V};$$

$$\ldots\ldots\ldots \rightleftarrows \ldots\ldots\ldots$$

2°. *a*) Pentru condiții standard să se determine:

1) Potențialul celulei

$$E_{Cel.} = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

2) Polaritatea electrozilor:

Fe: *(pozitiv/negativ)*

Cd: *(pozitiv/negativ)*

3) Direcția de desfășurare spontană a reacției celulei.

b) Pentru $C_{Fe^{2+}} = 10^{-1}$ *m* și $C_{Cd^{2+}} = 10^{-5}$ *m*, să se determine aceleași caracteristici ale celulei, ca cele cerute la punctul *a*).

5.35. Să se indice care dintre reacțiile celulelor de mai jos, are direcția de desfășurare spontană către dreapta:

1) $Zn \mid Zn^{2+}(0,1\ m) \parallel Cr^{3+}(10^{-4}\ m) \mid Cr$

2) $Zn \mid Zn^{2+}(10^{-4}\ m) \parallel Cr^{3+}(10^{-1}\ m) \mid Cr$

($E^\circ_{Cr^{3+}/Cr} = -0,74$V; $E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76$ V.)

● Constanta de echilibru redox

5.36. Reacțiile diferitelor celule se desfășoară spontan, într-un sens sau altul, pînă la stabilirea unui echilibru chimic.

La echilibru, potențialele ambelor semireacții ale sistemului redox devin egale, permițîndu-se determinarea constantei de echilibru *K*, a reacției redox respective.

Considerîndu-se reacția redox:

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftarrows 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

caracterizată de constanta de echilibru:

$$K = \frac{[Sn^{4+}][Fe^{2+}]^2}{[Sn^{2+}][Fe^{3+}]^2},$$

să se demonstreze că, la 25°C:

$$\lg K = \frac{2(E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^{\circ}_{Sn^{4+}/Sn^{2+}})}{0,059}.$$

5.37. Pentru sistemul redox general:

$$Ox_1 + Red_2 \rightleftharpoons Red_1 + Ox_2$$

caracterizat de constanta de echilibru:

$$K = \frac{[Ox_2]\,[Red_1]}{[Red_2]\,[Ox_1]},$$

relația generală, care dă constanta de echilibru în funcție de potențialele standard ale celor două semireacții redox, este, pentru 25°C:

$$\lg K = \frac{\ldots\ldots(\ldots\ldots\ldots - \ldots\ldots\ldots)}{\ldots\ldots\ldots},$$

în care z reprezintă numărul de electroni transferați în sistemul redox respectiv.

5.38. Să se determine valoarea numerică a constantei de echilibru pentru sistemul redox:

$$2Cr + 3Cu^{2+} \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 3\ Cu$$

$$(E^{\circ}_{Cr^{3+}/Cr} = -0,74;\ E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34)$$

5.39. În tabelul care urmează, sînt date potențialele standard ale unor semireacții redox la 25°C.

Nr. crt.	*Semireacția*	*E°*, V
1)	$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H_3O^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 21\ H_2O$	+1,33
2)	$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1,36
3)	$MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 12\ H_2O$	+1,51

Considerîndu-se (în condiții standard) celulele:

$$Pt \mid Cl_2,\ Cl^- \parallel H_3O^+,\ Cr^{3+},\ Cr_2O_7^{2-} \mid Pt \qquad (I)$$

$$Pt \mid Cl_2,\ Cl^- \parallel H_3O^+,\ Mn^{2+},\ MnO_4^- \mid Pt \qquad (II)$$

utilizate pentru studierea posibilității oxidării Cl^-:

a) Să se indice în care din cele două celule, reacția de oxidare poate decurge spontan.

b) Să se calculeze constantele de echilibru ale reacțiilor redox care au loc în celulele (*I*) și (*II*). Să se compare rezultatele cu cele obținute la punctul *a*).

PARTEA A II-A

ELEMENTE DE ANALIZĂ CHIMICĂ CALITATIVĂ ȘI CANTITATIVĂ

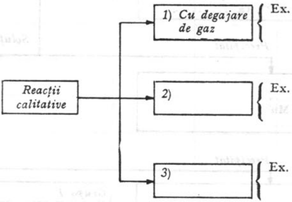
Capitolul 6

IDENTIFICAREA CATIONILOR

- **Clasificarea cationilor pe grupe analitice (6.1.—6.3.)**
- **Grupa I analitică (6.4.—6.9.)**
- **Grupa a II-a analitică (6.10.—6.18.)**
- **Grupa a III-a analitică (6.19.—6.27.)**
- **Grupa a IV-a analitică (6.28.—6.41.)**
- **Grupa a V-a analitică (6.42.—6.46.)**

● Clasificarea cationilor pe grupe analitice

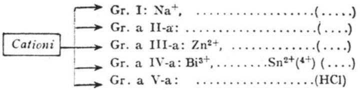
6.1. Reacțiile folosite la identificarea ionilor în soluție trebuie să prezinte anumite caracteristici ușor de observat. În acest sens se poate face următoarea clasificare:



În acoladele schemei, să se indice cîte unu sau mai multe exemple pentru fiecare tip de reacție.

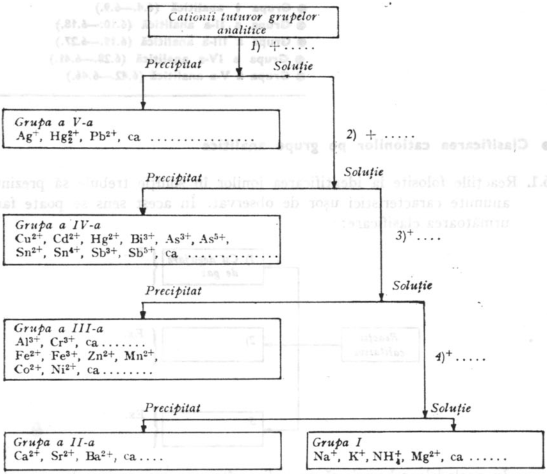
6.2. Punerea în evidență a unui anumit cation dintr-un amestec, nu poate fi făcută întotdeauna pe cale directă, cu ajutorul unui *reactiv specific*. Cel mai frecvent se utilizează separarea sistematică a cationilor prin precipitare în *grupe analitice* și analiza ulterioară a acestora.

Funcție de *reactivul de grupă* folosit, cationii pot fi clasificați astfel:



Să se indice în schema de mai sus cationii comuni mai importanți și în paranteze reactivii fiecărei grupe analitice.
(În unele lucrări se utilizează numerotarea inversă a grupelor corespunzătoare separării acestora (v. și 6.3.).)

6.3. În schema care urmează se indică separarea principalilor cationi pe grupe analitice. Să se specifice reactivii de grupă necesari fiecărei etape de separare și forma de precipitare a grupelor de cationi.



• Grupa I analitică

6.4. Unul dintre ionii grupei I, trebuie identificat într-o porțiune separată, înaintea efectuării separărilor pe grupe analitice.
Care este acest ion și de ce trebuie identificat în prealabil?

6.5. Din grupa I analitică fac parte ionii: ....

a) Care este reactivul acestei grupe?

b) Cum se colorează flacăra unui bec de gaz în prezenţa sărurilor volatile ale cationilor grupei I?

6.6. Pentru cîţiva ioni din grupa I analitică, să se completeze tabelul dat în continuare, cu produşii de reacţie şi caracteristicile analitice ale acestora pentru reactivii indicaţi.
(Tabelul poate fi continuat şi cu alte exemple.)

Ion / *Reactiv* *(formula/denumirea)*	Na^+	K^+	NH_4^+	Mg^{2+}
Baze				
$HClO_4$				
		$K_2[PtCl_6]$		
Acetat de uranil + ...				
Reactivul Nessler				
				Alb cristalin
$Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$				

6.7. Să se specifice eventualele erori pentru următoarele afirmaţii, justificîndu-se răspunsul:

1) Datorită dubletului electronic neparticipant de la azot, molecula amoniacului prezintă caracter acid.

2) Soluţiile apoase de amoniac prezentînd un caracter slab acid înroşesc hîrtia albastră de turnesol.

3) La încălzirea sărurilor de amoniu într-un exces de hidroxid alcalin se degajă NH_3.

4) Caracteristică, pentru punerea în evidență a amoniacului, este reacția cu reactivul N e s s l e r:

$$4NH_3 + 2Hg_2(NO_3)_2 + H_2O \longrightarrow \left[O\begin{smallmatrix}Hg\\ \\Hg\end{smallmatrix}NH_2\right]NO_3 + Hg + 3NH_4NO_3$$

Roșu-brun

6.8. Să se răspundă la următoarele întrebări:

1) De ce la reacția de identificare:

$$Mg^{2+} + Na_2HPO_4 + NH_3 \rightarrow MgNH_4PO_4 \downarrow + 2Na^+$$

trebuie să se adauge și o sare de amoniu?

2) Cum se prepară reactivul N e s s l e r?

3) De ce nu precipită tartratul acid de potasiu în absența CH_3COONa?

4) Cum poate fi utilizat reactivul $K[Sb(OH)_6]$, la identificarea ionului Na^+ dacă analiza conține $Na^+ + Mg^{2+}$?

6.9. O parte dintre ionii grupei I analitice pot fi identificați în prezența celorlalți ioni ai grupei, iar o altă parte după o prealabilă separare.

1°. Să se șteargă ceea ce este în plus, sau nu corespunde realității în următoarele afirmații:

1) Ionul Na^+ poate fi identificat în prezența (ion*ului*/*ilor*): ($K^+/NH_4^+/Mg^{2+}$);

2) Ionul K^+ poate fi identificat în prezența (ion*ului*/*ilor*): ($Na^+/NH_4^+/Mg^{2+}$);

3) Ionul NH_4^+ poate fi identificat în prezența (ion*ului*/*ilor*): ($Na^+/K^+/Mg^{2+}$);

4) Ionul Mg^{2+} poate fi identificat în prezența (ion*ului*/*ilor*): ($Na^+/K^+/NH_4^+$).

2°. *a)* Pentru cazul ionilor din grupa I, care pot fi identificați în prezență, să se indice cîte o reacție caracteristică.

b) Pentru cazul ionilor din grupa I, care nu pot fi identificați în prezență, să se indice cîte o posibilitate de punere în evidență a acestora.

● Grupa a II-a analitică

6.10. *a)* Grupa a II-a analitică formată din ionii: ...., ..., se deosebește de grupa I prin faptul că ....

b) Sărurile volatile din grupa a II-a analitică, colorează caracteristic flacăra incoloră a unui bec de gaz. Să se completeze tabelul dat în continuare:

Ion				
Colorație				

6.11. Pentru a separa cationii grupei a II-a analitice, de grupa I, în scopul identificării ulterioare a ionilor fiecărei grupe, se folosește ca reactiv: (K_2CO_3/Na_2CO_3/$(NH_4)_2CO_3$). Justificați alegerea reactivului.

6.12. O soluție de analizat alcătuită posibil doar din cationi ai grupelor I și a II-a analitice, formează un precipitat slab cînd se tratează cu $(NH_4)_2CO_3$ și NH_3, dar nu formează nici un fel de precipitat cînd se tratează cu $(NH_4)_2CO_3$, NH_3 și NH_4Cl.

Să se indice care dintre afirmațiile de mai jos se referă corect (*C*) sau eronat (*E*) la soluția de analizat dată.

.... *1*) Soluția de analizat conține doar cationi din grupa I;
.... *2*) Soluția de analizat conține doar cationi din grupa II-a;
.... *3*) Soluția de analizat conține atît cationi din grupa I, cît și cationi din grupa a II-a;
.... *4*) Soluția de analizat nu conține nici cationi din grupa I, nici din grupa a II-a;
.... *5*) Soluția de analizat conține sigur Mg^{2+}.

6.13. Să se completeze:

a) Ordinea solubilității relative în apă a sulfaților cationilor grupei a II-a analitice:

$$\ldots\ldots\ldots > SrSO_4 > \ldots\ldots\ldots$$

b) Ordinea solubilității relative a oxalaților cationilor grupei a II-a analitice:

$$\ldots\ldots\ldots > \ldots\ldots\ldots > \ldots\ldots\ldots$$

6.14. Justificîndu-se răspunsurile, să se indice eventualele erori apărute în cazul reacțiilor analitice:

1) $K_2Cr_2O_7 + Ba^{2+} \longrightarrow \underset{\textit{Galben}}{BaCr_2O_7}\downarrow + 2K^+$

2) $K_2CrO_4 + Sr^{2+} \longrightarrow \underset{\textit{Galben}}{SrCrO_4}\downarrow + 2K^+$

3) $K_4[Fe(CN)_6] + 2Ca^{2+} \longrightarrow \underset{\textit{Alb cristalin}}{Ca_2[Fe(CN)_6]}\downarrow + 4K^+$

6.15. *a)* Să se completeze reacția de mai jos indicîndu-se și caracteristica analitică observabilă:

$$Ba^{2+} + \underset{\textit{Rodizonat de sodiu}}{\ldots\ldots\ldots\ldots} \longrightarrow \ldots\ldots\ldots\ldots$$

b) Să se indice modul în care poate fi folosită reacția de la punctul *a)*, dacă se găsește în prezență și Sr^{2+}.

6.16. O probă de analizat conținea în cantități echivalente două sau mai multe săruri din următoarea listă:

NH_4Cl; K_2CrO_4; $Ba(NO_3)_2$; Na_2CO_3; $CaCl_2$; $MgSO_4$.

Pe baza informațiilor obținute prin prelucrarea probei, date în continuare să se indice care din substanțele enumerate, sînt ***prezente, absente,*** sau ***imposibil de precizat.***

1) După adăugarea, peste probă, a unei cantităţi adecvate de apă, rămîne un reziduu alb insolubil în apă;

2) După separarea reziduului se constată că acesta nu se dizolvă de loc în HCl diluat;

3) Prin tratarea cu amoniac a unei probe, din soluţia rezultată după filtrarea reziduului, nu se produce nici un precipitat.

6.17. Se dă o soluţie apoasă neutră de cromat de potasiu.

a) Referitor la această soluţie, să se completeze următoarele afirmaţii:

1) În mediu acid soluţia are culoarea ....;

2) În mediu bazic, soluţia are culoarea ....

b) Care este explicaţia fenomenelor chimice de la punctul *a)*?

c) În ce mod poate fi utilizat fenomenul chimic de la punctul *b)*, în cazul analizei cationilor din grupa a II-a analitică?

6.18. Se dau următorii reactivi:

1) $(NH_4)_2C_2O_4$; *2)* $K_2Cr_2O_7$; *3)* Rodizonat de sodiu;
4) $(NH_4)_2CO_3$; *5)* K_2CrO_4; *6)* H_2SO_4.

Să se sublinieze cu o linie reactivii care pot precipita toţi cationii grupei a II-a analitice.

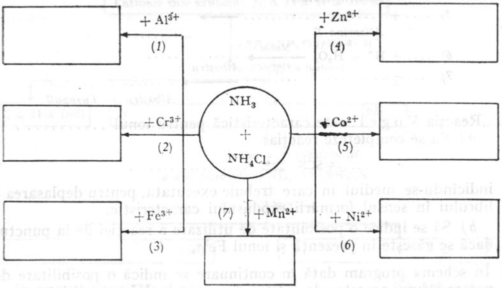
● Grupa a III-a analitică

6.19. Caracteristic pentru cationii grupei a III-a analitice, este că precipită în mediu *(acid/neutru/bazic)* cu reactivul de grupă ....

În aceste condiţii, să se completeze tabelul:

Nr. crt.	*Cation*	*Precipitatul format*	*Culoarea*
1)	Al^{3+}		
2)		FeS	
3)	Fe^{3+}		
4)	Cr^{3+}		
5)			Roză
6)			Albă
7)	Ni^{2+}		
8)		CoS	

6.20.



Completîndu-se schema de mai sus, cu produșii de reacție și caracteristicile analitice ale acestora (precipitat, colorație etc.) să se propună o posibilitate de separare a cationilor respectivi în două grupuri.

6.21. Se dau următorii reactivi:

1) Sulfocianură de potasiu; *2)* Cupferonă; *3)* Acetat de uranil; *4)* Dimetilglioximă; *5)* Ferocianură de potasiu; *6)* α, α'-Dipiridil; *7)* Alizarină S; *8)* *o*-Fenantrolină.

a) Să se sublinieze cu o linie cei care sînt specifici pentru ionul Fe^{2+} și cu două linii cei care sînt specifici pentru ionul Fe^{3+}.

b) Să se scrie produșii de reacție și colorațiile respective pentru compușii formați cu reactivii de la punctul *a)*.

6.22. Se face următoarea constatare experimentală: „Prin adăugare de NH_4SCN, peste o soluție proaspăt preparată de $FeSO_4$, nu apare nici o colorație. După un timp însă, soluția se colorează în roșu-sînge".
Cum poate fi explicat acest experiment?

6.23. *a)* Să se indice alăturat, formulele cîte unui reactiv, care poate dizolva:

1) ZnS dar nu și CoS .... ;
2) $Zn(OH)_2$ dar nu și $Fe(OH)_3$ .... ;
3) $Zn(OH)_2$ dar nu și $Ni(OH)_2$ ....

b) Să se scrie reacțiile de dizolvare ale compușilor de Zn(II), cu reactivii propuși la punctul *a)*.

6.24. Să se completeze următoarele ecuații ale unor reacții importante pentru cationi ai grupei a III-a analitice:

1) .... + $K_2[Hg(SCN)_4] \longrightarrow$ ....
Cristale albastre

2) $Mn^{2+} + PbO_2 +$ ...... $\longrightarrow$ ....

3) $Zn^{2+} +$ .... $\longrightarrow$ ....
Ditizonă
(verde în CCl_4)

4) Ni^{2+} .... $\xrightarrow{\text{(Mediul)}}$ ....

Dimetilglioximă

5) .... + ... $\longrightarrow$ ....

Alizarina S

6) .... + H^+ + H_2O_2 $\xrightarrow[\text{eteric}]{\text{Mediu}}$ .... *Albastru*

7) .... + ... $\longrightarrow$ ....

Albastru de Turnbull

6.25. „Reacția V o g e l" este caracteristică pentru ionul ....

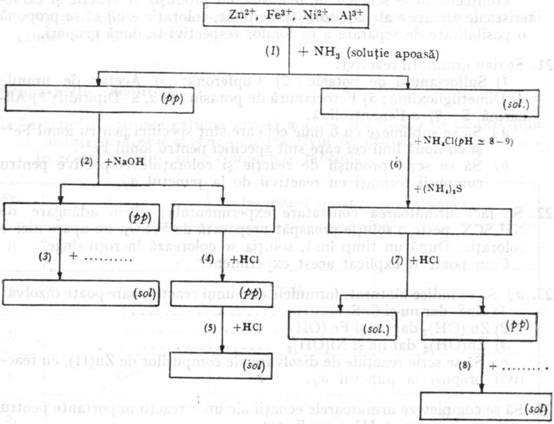
a) Să se completeze reacția:

$$\ldots + SCN^- \rightleftarrows \ldots\ldots\ldots$$

indicîndu-se mediul în care trebuie executată, pentru deplasarea echilibrului în sensul formării produsului caracteristic.

b) Să se indice o posibilitate de utilizare a reacției de la punctul *a)*, dacă se găsește în prezență și ionul Fe^{3+}.

6.26. În schema program dată în continuare se indică o posibilitate de separare a unui amestec de cationi din grupa a III-a analitică:



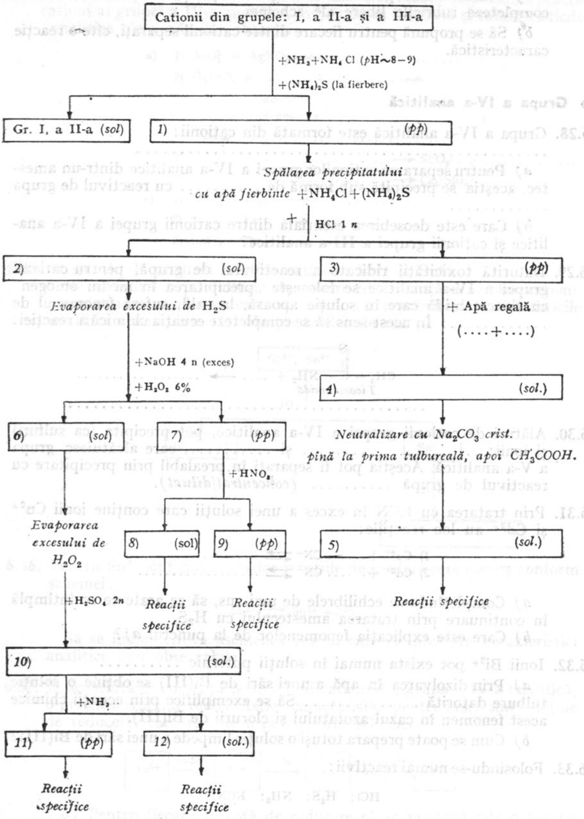
în care s-a prescurtat:

pp — precipitat;
sol. — soluție.

a) Să se completeze rubricile lăsate liber, ale schemei.

b) Să se indice pentru fiecare cation, separat cu ajutorul schemei de la punctul *a)*, câte o reacție caracteristică de identificare.

6.27.



În schema de mai sus se prezintă într-o formă „lacunară" o posibilitate de separare a cationilor grupei a III-a analitice, de grupele I și a II-a (s-au folosit aceleași prescurtări ca în 6.26).

a) Urmărindu-se procesele de separare şi reactivii utilizaţi, să se completeze rubricile libere ale schemei.

b) Să se propună pentru fiecare dintre cationii separaţi, cîte o reacţie caracteristică.

● Grupa a IV-a analitică

6.28. Grupa a IV-a analitică este formată din cationii: ....

a) Pentru separarea cationilor grupei a IV-a analitice dintr-un amestec, aceştia se precipită sub formă de .... cu reactivul de grupă ....

b) Care este deosebirea esenţială dintre cationii grupei a IV-a analitice şi cationii grupei a III-a analitice?

6.29. Datorită toxicităţii ridicate a reactivului de grupă, pentru cationii grupei a IV-a analitice se foloseşte „precipitarea în mediu omogen" cu tioacetamidă care în soluţie apoasă, la cald, suferă fenomenul de .... În acest sens să se completeze ecuaţia chimică a reacţiei:

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{C}-NH_2 + \ldots\ldots \xrightarrow{t^\circ} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Tioacetamidă

....

6.30. Alături de cationii grupei a IV-a analitice, pot precipita (ca sulfuri) şi ionii: .... şi ...., care alcătuiesc grupa a V-a analitică. Aceştia pot fi separaţi în prealabil prin precipitare cu reactivul de grupă .... *(concentrat/diluat).*

6.31. Prin tratarea cu KCN în exces a unei soluţii care conţine ionii Cu^{2+} şi Cd^{2+} au loc reacţiile:

1) $Cu^{2+} + \ldots\ldots CN^- \rightleftharpoons \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$

2) $Cd^{2+} + \ldots\ldots CN^- \rightleftharpoons \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$

a) Completîndu-se echilibrele de mai sus, să se arate ce se întîmplă în continuare prin tratarea amestecului cu H_2S.

b) Care este explicaţia fenomenelor de la punctul *a)*?

6.32. Ionii Bi^{3+} pot exista numai în soluţii puternic ....

a) Prin dizolvarea în apă a unei săruri de Bi(III) se obţine o soluţie tulbure datorită .... Să se exemplifice prin ecuaţii chimice acest fenomen în cazul azotatului şi clorurii de Bi(III).

b) Cum se poate prepara totuşi o soluţie limpede a unei sări de Bi(III)?

6.33. Folosindu-se numai reactivii:

HCl; H_2S; NH_3; KCN,

să se indice, prin caracteristici analitice observabile, o posibilitate de identificare (pe baza unei scheme) a cationilor dintr-o analiză care conţine Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}. Compusul caracteristic se va indica printr-un asterisc (*).

6.34. Să se completeze, ecuațiile chimice ale unor reacții importante pentru cationi ai grupei a IV-a analitice, indicîndu-se totodată și caracteristicile analitice ale produșilor obținuți:

a) *1)* $AsO_3^{3-} + AgNO_3 \longrightarrow$ ....

2) $H_3AsO_4 +$ ....+.........$\xrightarrow[\text{de amoniu}]{\text{Molibdat}}$

$\longrightarrow$ ....

b) *1)* .... $\longrightarrow SbO_2Cl +$ ....

2) .... $\longrightarrow Ca_2[SbI_5]$

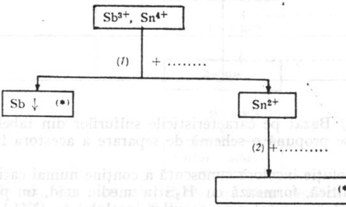
c) *1)* $SnCl_2 + HgCl_2 \longrightarrow$ ....

2) $SnCl_4 + Fe \longrightarrow$ ....

3) $SnCl_4 + Zn \longrightarrow$ ....

6.35. O soluție de analizat conține cationii: Sb^{3+} și Sn^{4+}.

Să se indice o posibilitate de punere în evidență a acestor cationi, completîndu-se schema care urmează, cu reactivii și caracteristicile analitice observabile (*), ale produșilor de reacție:



6.36. Pentru Sn^{2+} sînt caracteristice reacțiile de oxidare care decurg conform schemei:

$$Sn^{2+} \rightleftarrows Sn^{4+} + 2e^-$$

Să se indice cîteva asemenea reacții care să prezinte caracteristici analitice ușor observabile.

6.37. O deosebită importanță pentru unii cationi din grupa a IV-a analitică, o prezintă reacțiile redox. Astfel, caracteristice pentru arsen sînt reacțiile de reducere, care pot decurge conform schemei:

$$As^{5+} \xrightarrow[(1)]{+2e^-} As^{3+} \xrightarrow[(2)]{+3e^-} As^{0} \xrightarrow[(3)]{+3e^-(+H^+)} As^{3-}$$

a) Pentru fiecare treaptă de reducere să se propună cîte o reacție caracteristică din punct de vedere analitic. Să se scrie ecuațiile reacțiilor stabilindu-se coeficienții redox.

b) Pentru $As^{(3+)}$ sau $As^{(5+)}$, sînt caracteristice probele M a r c h-L i e b i g și G u t z e i t. În ce constă aceaste probe?

6.38. *a)* Prin completarea tabelului dat în continuare, se obţin cîteva caracteristici importante ale sulfurilor, pe care le formează ionii din grupa a IV-a analitică:

Sulfuri (culoare)	*Produşii rezultaţi prin tratarea sulfurilor cu:*		
	$(NH_4)_2S_2$	HCl *conc.*	HNO_3 *dil.* ($t°$)
CuS (..................)			
CdS (..................)			
BiS_3 (..................)			
HgS (..................)			
As_2S_5 (..................)			
Sb_2S_5 (..................)			
SnS_2 (..................)			

b) Bazat pe caracteristicile sulfurilor din tabelul de la punctul *a)*, să se propună o schemă de separare a acestora în grupuri de cationi.

6.39. O soluţie incoloră cunoscută a conţine numai cationi din grupa a IV-a analitică, formează cu H_2S în mediu acid, un precipitat brun-închis. Acest precipitat este complet insolubil în $(NH_4)_2S_2$, dar total solubil în HNO_3 diluat, la cald.

Ce concluzie se poate trage din analiza acestor constatări experimentale?

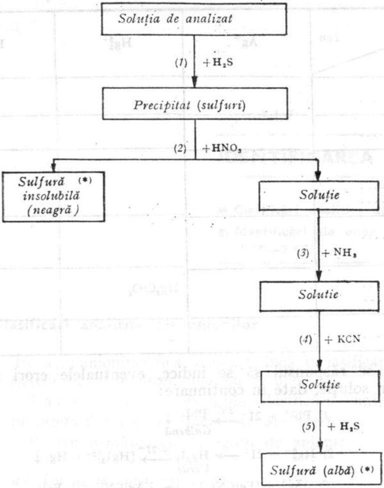
6.40. Cînd o soluţie verde-pal de $CuCl_2$, este diluată cu apă, culoarea se schimbă trecînd în albastru-pal; adăugîndu-se NH_3 în exces, soluţia devine albastră intens; prin adăugare de KCN, soluţia albastră se decolorează.

Să se indice ecuaţiile reacţiilor care duc la modificările de culoare ale soluţiilor.

6.41. În sfîrşit, după multă trudă „bătrînul" nostru amic *Gică Ghinionescu*, a ajuns să primească spre a fi analizată, o probă pentru grupa a III-a analitică, conţinînd doar cationii: Zn^{2+} şi Co^{2+}.

Distrat ca întotdeauna, *Gică* şi-a analizat proba primită după schema de separare a cationilor grupei a IV-a. Astfel, după ce a ajustat *p*H-ul soluţiei (se pare necorespunzător $\sim$ 5 în loc de 0,5) a obţinut totuşi un precipitat cu H_2S, care nu s-a dizolvat în polisulfură de amoniu, aşa încît în continuare a urmărit schema subgrupei cuprului.

Rezultatele experienţelor efectuate, le-a notat în caietul de laborator sub forma următoarei scheme:



Etapele din schemă, notate cu asterisc (*), l-au făcut pe *Gică* să tragă concluzia că, în analiza sa a avut Hg^{2+} şi Cd^{2+}.

Rezultatul credem că îl întrezăriţi. *Gică* a trebuit să repete analiza.

Aţi putea să arătaţi totuşi, parcurgînd etapele schemei de mai sus, ce s-a întîmplat în realitate, cu proba de analizat primită de colegul *Gică*?

• Grupa a V-a analitică

6.42. La dizolvarea în apă a unui amestec de cationi (Me^{z+}), datorită hidrolizei unora dintre cationi, apare o slabă tulbureală a soluţiei. Pentru eliminarea acestui fenomen s-a adăugat cîteva picături de acid clorhidric. În locul dispariţiei tulburelii, însă, se produce un precipitat floconos. În aceste condiţii, să se completeze reacţia:

$$Me^{z+} \xrightarrow{HCl} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

indicîndu-se care sînt ionii Me^{z+}.

$$Me^{z+} = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

6.43. Pentru cationii grupei a V-a analitice, să se completeze (unde este cazul), tabelul dat în continuare, cu produșii de reacție și caracteristicile analitice observabile ale acestora, cu reactivii indicați.

Reactiv (formulă denumire) \ *Ion*	Ag^+	Hg_2^{2+}	Pb^{2+}
Cl^-			
KI			
H_2S sau $(NH_4)_2S$ în mediu			
.... Acid sulfuric			
....		Hg_2CrO_4	
NH_3			

6.44. Justificîndu-se răspunsul să se indice, eventualele erori în cazul reacțiilor, în soluție, date în continuare:

1) $Pb^{2+} + 2I^- \xrightarrow{t°C} PbI_2 \downarrow$ *Galbenă*

2) $Hg_2^{2+} + 2I^- \longrightarrow Hg_2I_2 \xrightarrow{+2I^-} [HgI_4]^{2-} + Hg \downarrow$ (Hg_2I_2 *Verde*)

3) $3Ag^+ + [Fe(CN)_6]^{3-} \longrightarrow 3[Ag(CN)_2]^- + Fe^{3+}$ *Incoloră*

4) $2Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + \ldots \longrightarrow 2PbCrO_4 \downarrow + 2H^+$ *Galbenă*

5) $Ag^+ + KCl \xrightarrow{+NH_3\ conc.} AgCl \downarrow$ *Albă*

6) $Hg_2^{2+} + SnCl_2 \longrightarrow Hg_2Cl_2 \downarrow + Sn^{2+}$ *Albă*

6.45. Se freacă o plăcuță de cupru (sau un ban din aliaj de cupru), cu o sare de mercur (Hg_2^{2+} sau Hg^{2+}).

a) Ce caracteristică analitică observabilă se produce?

b) Care este explicația fenomenelor chimice care au loc?

6.46. *a)* Utilizîndu-se numai reactivii: HCl și NH_3, să se reprezinte sub forma unei scheme o posibilitate de separare a cationilor dintr-o analiză care conține Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}.

b) Să se completeze ecuațiile chimice ale unor reacții caracteristice pentru fiecare dintre cationii separați la punctul *a)*:

1) $Ag^+ + NH_3 + \ldots\ldots\ldots \longrightarrow \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$ *Oglindă de argint*

2) $\ldots\ldots + H_2SO_4 \longrightarrow \ldots\ldots\ldots\ldots$

3) $\ldots\ldots + SnCl_2 \longrightarrow \ldots\ldots\ldots\ldots$

Capitolul 7

IDENTIFICAREA ANIONILOR

- **Clasificări analitice ale anionilor (7.1.—7.9.)**
- **Identificări ale unor anioni mai importanţi (7.10.—7.42.)**

● Clasificări analitice ale anionilor

7.1. În cazul anionilor nu se cunoaşte încă, o clasificare riguroasă şi un mers sistematic al analizei, unanim recunoscut..

T a n a n a e v, spre exemplu, clasifică anionii în trei grupe pe baza proprietăţilor oxido-reducătoare ale acestora.

Pentru următoarele categorii de anioni:

a) Anioni monovalenţi:

F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, NO_3^-, NO_2^-, BO_2^-, MnO_4^-, CH_3COO^-;

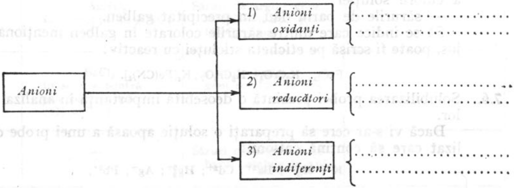
b) Anioni bivalenţi:

S^{2-}, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, SiO_3^{2-}, CrO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$;

c) Anioni trivalenţi:

PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, $[Fe(CN)_6]^{3-}$;

să se propună (în acolade), după clasificarea lui T a n a n a e v, locul pe care trebuie să-l ocupe fiecare anion în următoarea schemă:



7.2. O deosebită importanță pentru identificarea anionilor, o prezintă reacțiile preliminare care au ca scop stabilirea prezenței sau absenței unui anion, sau grup de anioni.

Astfel acizii minerali, cum ar fi: acidul sulfuric sau acidul clorhidric diluat, aduc indicații prețioase la identificarea anionilor, prin degajare de gaze cu miros sau culori caracteristice.

Să se specifice, pentru grupul de anioni dat în continuare, care dintre aceștia pot fi puși în evidență în acest mod, indicîndu-se totodată și caracteristica analitică respectivă.

$$SO_4^{2-};\ CO_3^{2-};\ CN^-;\ S^{2-};\ PO_4^{3-};\ SO_3^{2-};\ CH_3-COO^-$$

7.3. Culoarea soluției poate da informații asupra prezenței sau absenței anumitor anioni în analiză.

Din următorul grup de anioni:

$$Cl^-,\ MnO_4^-,\ SO_4^{2-}\ CrO_4^{2-},\ [Fe(CN)_6]^{4-},\ NO_3^-,\ Cr_2O_7^{2-}.$$

Să se indice prin completarea tabelului, care dintre aceștia pot fi puși în evidență în prealabil datorită colorației caracteristice a soluției.

Anionul	
Culoarea soluției	

7.4. Să se completeze următoarele ecuații chimice ale unor reacții cu degajare de gaz, folosite la identificarea unor anioni:

$$a)\ \ldots\ldots + CO_3^{2-} \longrightarrow H_2O + CO_2\uparrow$$
$$b)\ 2H^+ + \ldots \longrightarrow SO_2\uparrow + \ldots\ldots$$
$$c)\ CH_3COO^- + H^+ \longrightarrow \ldots\ldots$$
$$d)\ 2H^+ + S^{2-} \longrightarrow \ldots\ldots$$
$$e)\ H^+ + CN^- \longrightarrow \ldots\ldots$$
$$f)\ \ldots\ldots + 2H^+ \longrightarrow 2HNO_2$$
$$\downarrow$$
$$\ldots + \ldots\ldots + \ldots$$

7.5. Soluția unei sticluțe cu reactiv căreia i-a căzut eticheta, este colorată în galben și prezintă următoarele proprietăți:

— sub acțiunea oxidanților colorația rămîne neschimbată;
— sub acțiunea reducătorilor soluția se colorează în verde;
— în mediu acid soluția se colorează în portocaliu;
— în prezența sărurilor de Fe(III) nu se produce nici o modificare a culorii soluției;
— sărurile de bariu dau un precipitat galben.

Să se indice care dintre sărurile colorate în galben menționate mai jos, poate fi scrisă pe eticheta sticluței cu reactiv:

$$FeCl_3;\ K_2CrO_4;\ K_2Cr_2O_7;\ K_4[Fe(CN)_6].$$

7.6. Solubilizarea probei prezintă o deosebită importanță în analiza anionilor.

Dacă vi s-ar cere să preparați o soluție apoasă a unei probe de analizat care să conțină cationii:

$$K^+;\ Mg^{2+};\ Ba^{2+};\ Cd^{2+};\ Hg_2^{2+};\ Ag^+;\ Pb^{2+},$$

ce sare a acestor metale ați utiliza, pentru a obține o soluție clară? Pentru aceasta aveți la dispoziție următoarele săruri: cloruri; azotați; sulfați; carbonați; acetați.

7.7. Se dă următoarea listă de săruri solubile:

Na_3PO_4; K_2CO_3; Ag_2SO_4; $(NH_4)_2SO_4$; $MgCrO_4$; CaS; $Pb(NO_3)_2$; NiI_2; BaS; $FeCl_3$; $Al_2(SO_4)_3$; $Bi(NO_3)_3$.

a) Să se propună cel puțin 8 perechi de săruri, ale căror soluții în amestec nu reacționează între ele pentru a forma precipitate.

b) Să se propună cel puțin 8 perechi de săruri ale căror soluții în amestec produc reacții cu formare de precipitate. Pentru cuplurile propuse să se completeze tabelul:

Cuplul de săruri	*Reacția*	*Precipitatul format*

7.8. O clasificare a anionilor, mai des utilizată în practica analitică, se bazează pe solubilitatea diferită a sărurilor de Ag^+ și de Ba^{2+}, formate cu anionii respectivi. Folosindu-se acest criteriu să se clasifice categoriile de anioni indicate în problema 7.1., completîndu-se următorul tabel:

Nr. crt.	*Reactivul*	*Caracteristica*	*Anionii*
1)	$AgNO_3$ în prezență de HNO_3	Săruri de argint greu solubile în apă și HNO_3 diluat	
2)	$BaCl_2$ în soluție neutră sau slab bazică ($pH = 7-9$)	Săruri de bariu greu solubile în apă	
3)	—	Săruri de argint și de bariu solubile în apă	

7.9. Două analize, notate prin (*I*) și (*II*), conțin ambele numai anioni din grupul celor care precipită cu $BaCl_2$, săruri de bariu greu solubile:

(*I*) CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, $C_2O_4^{2-}$;

(*II*) CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, $C_2O_4^{2-}$, ...

a) În cazul analizei (*I*), prin tratare cu $BaCl_2$, nu se formează totuși precipitat. Care ar putea fi cauza?

b) În cazul analizei (*II*), lucrîndu-se în aceleași condiții ca la punctul *a)*, prin tratare cu $BaCl_2$ se formează precipitat. Din următorul grup de anioni:

F^-, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, CrO_4^{2-},

să se deducă și să se propună, în spațiul rămas liber, încă un anion care poate face parte din analiza (*II*).

• Identificări ale unor anioni mai importanți

7.10. Prin acțiunea oxidanților, anionii halogenilor, manifestă, un caracter *(oxidant/reducător)*, deoarece cedează ...., conform schemei:

X^- $\xrightarrow{\dots\dots\dots}$ ....

Să se indice sensul săgeții în cazul schemei:

F^-, Cl^-, Br^-, I^-

Scăderea caracterului reducător.

7.11. Halogenurile de argint, cu excepția ...., sînt compuși *(ușor/greu)* solubili în apă.

a) Să se indice mai jos ordinea scăderii solubilității în apă a halogenurilor de argint:

..... ≫ ..... > ..... > .....

b) Care sînt colorațiile precipitatelor halogenurilor de argint?

c) Ce se întîmplă cu halogenurile de argint prin șederea mai îndelungată la lumină?

7.12. Prin tratarea cu $AgNO_3$ în prezență de HNO_3 a unei probe de analizat, s-a obținut un precipitat alb. Care dintre anionii notați mai jos pot fi luați în considerație ca prezenți în analiză?

Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, S^{2-}

7.13. Prin tratarea cu $AgNO_3$, în mediu acid (HNO_3 diluat), a unei probe de analizat, s-a obținut un precipitat negru. Care dintre anionii notați mai jos poate fi sigur luat în considerație ca prezent în analiză?

Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, S^{2-}.

7.14. O substanță de analizat conține o halogenură de sodiu. Prin încălzirea cîtorva cristale din aceasta, în amestec cu cristale de bicromat de potasiu și o picătură de acid sulfuric concentrat, se degajă vapori bruni ai unui compus gazos, care cules într-o soluție de hidroxid de sodiu formează o colorație galbenă.

a) Substanța de analizat conține *(NaCl/NaBr/NaI)*.

b) Reacțiile care au avut loc la identificarea halogenurii respective se pot reprezenta astfel:

....

....

c) Ce se întîmplă cu celelalte două halogenuri în aceleași condiții de reacție?

7.15. Să se indice, în spațiile libere alăturate, halogenura X^-, cea mai probabilă a fi prezentă, în analiză dacă:

1) Formează un precipitat alb cu acetatul de plumb dar nu reacționează cu apă de clor.

$X^- =$ ....

2) Degajă vapori colorați la tratarea substanței solide cu H_2SO_4 concentrat și $K_2Cr_2O_7$, dar formează și precipitat galben cu $Pb(CH_3COO)_2$.

$X^- =$ ....

3) Formează un precipitat alb cu $BaCl_2$, dar nu precipită cu $AgNO_3$.

$X^- =$ ....

4) Halogenul rezultat, prin tratare cu apă de clor, se extrage în cloroform colorîndu-l, dar nu albăstrește amidonul.

$X^- =$ ....

7.16. O probă de analizat conține un singur anion. Prin tratarea soluției acestei probe cu azotat de argint se obține un precipitat solubil într-o soluție de amoniac.

a) Analiza conține deci anionul ....

b) Care sînt ecuațiile chimice ale reacțiilor care au loc?

$$\ldots + Ag^+ \longrightarrow \ldots \downarrow$$
$$\ldots \downarrow + NH_3 \longrightarrow \ldots$$

c) Ce se întîmplă prin acidularea soluției amoniacale obținute la punctul *b)*?

7.17. Ce observații critice se pot face referitor la următoarele ecuații chimice, extrase dintr-o lucrare de control a studentului *Gică Ghinionescu*?:

a) $KI + H_2O \rightleftharpoons KOH + HI$

b) $SCN^- + H_3O^+ \rightleftharpoons HSCN + H_2O$

c) $H_2S + NaCl \rightleftharpoons NaHS + HCl$

7.18. Spre deosebire de Cl^- și Br^-, clorura ferică poate oxida I^-, punînd în libertate I_2, conform echilibrului:

$$2I^- + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons I_2 \downarrow + 2Fe^{2+}$$

Această reacție nu are loc însă, în mod apreciabil.

a) Să se indice o posibilitate de a mări eficacitatea acestei reacții.

b) Care este motivul pentru care reacția nu este dată și de Cl^- sau Br^-?

7.19. O sare de amoniu este ușor solubilă în apă. Soluția acestei săruri formează un precipitat alb, cu $AgNO_3$ și o colorație roșie-sînge cu $FeCl_3$.

a) Anionul sării este deci ....

b) Ecuațiile chimice ale reacțiilor indicate pot fi redate astfel:

1) .... + $AgNO_3 \longrightarrow$ ....;

2) .... + $FeCl_3 \longrightarrow$ ....

7.20. Dacă s-ar plasa ionii de Cl^- și S^{2-} la aceeași distanță de un proton, atracția față de sarcina pozitivă a acestuia, ar fi de .... ori mai mare la anionul ...., decît la .....

Este de așteptat deci, ca bazicitatea S^{2-} să fie mai *(mare/mică)* decît a Cl^-, iar *p*H-ul unei soluții apoase a unei sulfuri solubile este ($pH < 7/pH = 7/pH > 7$).

7.21. Prin tratarea unei probe de analizat atît cu $AgNO_3$, cît și cu $Pb(CH_3COO)_2$ s-au obținut precipitate de culoare neagră.

a) Care este anionul conținut în proba de analizat?

b) Să se scrie ecuațiile reacțiilor de mai sus, de identificare a anionului din proba de analizat:

....

....

7.22. Colegul nostru *Gică Ghinionescu* folosind hîrtiuțe indicatoare de *p*H, a găsit experimental, că *p*H-ul unei soluții de KCN 10^{-2} *m*, este mai mare decît al unei soluții de NaSCN de aceeași concentrație. După efectuarea acestui experiment, *Gică*, „gîndește" asupra proprietăților celor două soluții analizate, notîndu-și în caietul de laborator următoarele:

1) KCN ionizează mai ușor decît NaSCN;

2) KCN hidrolizează mai ușor decît NaSCN;

3) HCN este mai tare decît HSCN;

4) Constanta de bazicitate a CN^- este mai mare decît a SCN^-.

Ce părere aveți despre aceste afirmații scrise de *Gică* în caietul său?

7.23. O probă de analizat conține un singur anion. Prin tratarea acestei soluții atît cu clorură de bariu *(1)* cît și cu acetat de plumb *(2)*, se obțin precipitate albe cristaline.

a) Să se deducă anionul probei necunoscute și să se scrie ecuațiile reacțiilor care au loc:

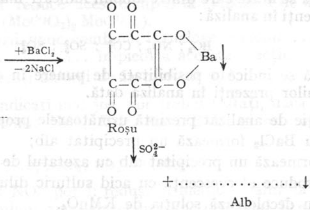
1) ....;

2) ....

b) Ce se întîmplă cu precipitatele respective în acid sulfuric concentrat?

7.24. Ionul SO_4^{2-} poate fi pus în evidență și prin decolorarea precipitatului roșu de radizonat de bariu (v și reacția respectivă de identificare a

ionilor Ba^{2+} în Cap. 6, problema **6.15**). Să se completeze ecuațiile reacțiilor chimice care au loc:



....

....

7.25. O substanță solidă prezintă următoarele caracteristici:

1) complet solubilă în apă la rece;
2) culoare albă;
3) soluția sa apoasă are un *p*H neutru;
4) cînd substanța solubilă este încălzită cu H_2SO_4 concentrat, nu se produce nici o modificare.

Să se deducă substanța respectivă din următoarea listă:

$AlCl_3$; CoS; K_2SO_4; Na_2CO_3; KI; $BaSO_4$; K_2CrO_4; $Ni(NO_3)_2$; $AgBr$; $NaBr$; $Cr_2(SO_4)_3$; $CuCl_2$.

7.26. Pentru identificarea ionilor dintr-o analiză cu o mică porțiune din substanța solidă, s-a procedat în felul următor:

Într-o capsulă de porțelan s-au introdus cîteva cristale din sarea de analizat, cîteva picături de acid sulfuric concentrat și alcool etilic. Prin aprindere, flacăra s-a colorat în verde.

a) Singurul care prezintă această proprietate este anionul ....

b) Colorația verde a flăcării se datorește formării .... conform reacțiilor:

....

....

c) Ce cation trebuie să fie absent din proba de analizat?

7.27. „Bătrînul" nostru student *Gică Ghinionescu* a primit să analizeze o sare pură de plumb. După indicațiile asistentului, *Gică* și-a notat în caietul de laborator, următoarele observații cu privire la proba de analizat primită:

1) Culoarea sării	*Galbenă*
2) Solubilitatea	
— în apă	*Insolubilă*
— în acizi	*Solubilă în HNO_3 diluat*
3) Cationii găsiți	Pb^{2+}
4) Reacția cu $BaCl_2$	*Pozitivă (precipitat galben)*
5) Reacția cu $AgNO_3$	*Pozitivă (precipitat roșu)*

Concluzie: Analiza conține PbI_2.

Ce părere aveți despre rezultatul analizei efectuate de colegul *Gică*?

7.28. La tratarea, unei săr de analizat, cu H_2SO_4 diluat, s-a produs o efervescență.

a) Să se arate care dintre anionii indicați mai jos, pot fi considerați ca prezenți în analiză:

$$BO_2^-; NO_3^-; CO_3^{2-}; SO_3^{2-}; SO_4^{2-}$$

b) Să se indice o posibilitate de punere în evidență și diferențiere a anionilor prezenți în analiza dată.

7.29. O soluție de analizat prezintă următoarele proprietăți:
— cu $BaCl_2$ formează un precipitat alb;
— formează un precipitat alb cu azotatul de argint;
— produce efervescență cu acid sulfuric diluat;
— nu decolorează soluția de $KMnO_4$.

Să se arate, justificîndu-se răspunsul, care dintre anionii dați în continuare este prezent în soluția de analizat:

$$NO_2^-; SO_3^{2-}; CO_3^{2-}; CrO_4^{2-}; PO_4^{3-}$$

7.30. Prin tratarea unei probe de analizat cu o soluție de $AgNO_3$, se obține un precipitat galben, solubil în acizi și în soluție apoasă de amoniac.

a) Care dintre anionii notați mai jos poate fi luat în considerație ca prezent în analiză?

$$Br^-, I^-, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, CrO_4^{2-}.$$

b) Să se scrie reacțiile care au loc:
....
....

7.31. Se dau următorii anioni:

$$SCN^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, CrO_4^{2-}$$

a) Pentru care dintre aceștia este caracteristică reacția cu molibdatul de amoniu?

b) În ce condiții are loc reacția de la punctul *a)*?

c) Să se scrie ecuația reacției indicîndu-se și caracteristica analitică observabilă.
....

d) Reacția cu molibdatul de amoniu o dă de asemenea și anionul ....

7.32. Ionii fosforici formează cu clorura de magneziu în mediu amoniacal („mixtură magneziană") un precipitat alb cristalin de ....

a) La efectuarea reacției este necesar a se adăuga clorură de amoniu. De ce?

b) Să se scrie ecuația reacției:
....
....

7.33. Fosfomolibdatul de amoniu $(NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4]$ are un caracter oxidant, mai puternic decît molibdatul de amoniu. Astfel, benzidina sau clorura stanoasă pot reduce acest compus la „albastru de molibden" (după unii autori $(Mo^{(V)}O_2)_2 Mo^{(VI)}O_4$).

a) Datorită formării unor combinații analoge, anionii ...., ... și .... împiedică această reacție.

b) Cum pot fi mascați anionii de la punctul *a)*?

7.34. Care dintre anionii indicați mai jos, vor trebui testați, dacă proba de analizat conține cationii: Ni^{2+}, Zn^{2+}, Ag^+, Ba^{2+}, și este solubilă în apă?

$$S^{2-}, CO_3^{2-}, NO_2^-, NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}.$$

7.35. Atît ionii NO_3^- cît și NO_2^- pot fi reduși în mediu alcalin la NH_3, cu metale active ca: aluminiu, zinc sau cel mai bine cu „aliaj D e v a r d a" (Cu 50%; Al 45%; Zn 5%).

a) Să se scrie ecuația reacției de reducere în cazul ionului NO_3^-:

....

b) Să se indice o posibilitate de punere în evidență a ionilor NO_3^- prin acest procedeu.

7.36. Peste o probă de analizat s-a adăugat o soluție saturată de sulfat feros, iar apoi, cu grijă, o mică cantitate de acid sulfuric concentrat, astfel încît, datorită densității mai mari a acidului să se formeze două straturi de lichid. În zona de contact a apărut un inel brun.

a) Apariția inelului brun este caracteristică anionului...........

b) Să se scrie ecuațiile reacțiilor care au loc:

....

....

....

c) Care anioni trebuie să fie absenți din analiză și de ce?

7.37. O probă de analizat conține anionii NO_3^- și Br^-. În ce condiții poate fi pus în evidență ionul azotic cu ajutorul reacției de formare a „inelului brun"?

7.38. La analiza cationilor dintr-o probă de analizat a fost pus în evidență doar ionul Pb^{2+}.

De asemenea, sarea este de culoare albă și solubilă în apă la rece.

a) În aceste condiții, se poate trage concluzia, că, din analiză lipsesc cu siguranță următorii anioni: ....

....

b) Care sînt anionii posibili a fi prezenți în analiză?

....

7.39. Prin adăugarea unei soluții diluate de acid sulfuric la o probă de analizat, la cald, se degajă un gaz cu miros caracteristic de oțet. Anionul prezent în analiză este deci *(*$H{-}COO^-/CH_3{-}COO^-$ / $OOC{-}COO^{2-}$*)*.

7.40. Cîteva cristale dintr-o sare necunoscută se amestecă, într-o capsulă, cu cîteva picături de acid sulfuric concentrat, iar apoi, se adaugă o mică cantitate de alcool etilic. Prin încălzirea ușoară a capsulei, se poate

sesiza un miros plăcut de fructe, care indică prezența în sarea necunoscută, a anionului *(tartric / citric / acetic)*.

a) Să se scrie ecuațiile reacțiilor care au loc:
....
....

b) Mirosul caracteristic de fructe se datorește ....

7.41. O reacție caracteristică pentru unii anioni organici, este calcinarea probei într-un tubușor de sticlă (sau capsulă). Să se indice care dintre sărurile date în continuare, lasă la calcinare un reziduu de cărbune:

$Na_2C_2O_4$	— oxalat de sodiu;
$NaCH_3COO$	— acetat de sodiu;
$Na_2[(CHOH)_2(COO)_2]$	— tartrat de sodiu;
$Na_3[C_3H_4(OH)(COO)_3]$	— citrat de sodiu.

7.42. Să se indice, justificîndu-se răspunsul, eventualele erori din următoarele afirmații referitoare la identificarea unor anioni organici:

1) Obținerea oxidului de cacodil (miros de ceapă stricată), este o reacție caracteristică pentru ionul oxalic;

2) Formarea oglinzii de argint, dintr-o soluție amoniacală de azotat de argint, indică prezența ionului citric;

3) Tartrații calcinați, lasă un reziduu de cărbune și degajă un miros de zahăr ars.

Capitolul 8

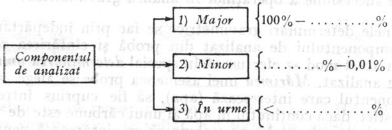
GRAVIMETRIE

- Operații în analiza gravimetrică (8.1.—8.32.)
- Factorul gravimetric (8.33.—8.42.)
- Calcularea rezultatelor analizei gravimetrice (8.43.—8.52.)

Operații în analiza gravimetrică

8.1. *Analiza gravimetrică* se bazează pe măsurarea .... componentului de analizat. Aceasta se realizează prin .... la o *balanță analitică.*

8.2. Funcție de procentul de component din proba de analizat se poate face următoarea clasificare:



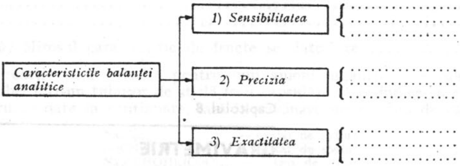
a) Să se completeze corespunzător spațiile libere din acoladele schemei date.

b) Care sînt categoriile de componenți din schemă ce pot fi analizați prin metodele gravimetrice obișnuite?

8.3. În general, componentul supus analizei gravimetrice este transformat într-un ...., care apoi, se prelucrează adecvat pînă la o formă de compoziție cunoscută și stabilă, care se cîntărește la o ....
....

8.4. Cel mai important instrument necesar efectuării unei analize gravimetrice este *balanța analitică.*

Să se definească (în acoladele schemei care urmează) cele trei caracteristici importante ale unei balanţe analitice:



8.5. La examenul de chimie analitică cantitativă, amicul nostru *Gică Ghionescu* indică următoarea ordine de succesiune a operaţiilor din analiza gravimetrică:

— *dizolvarea probei;*
— *pregătirea substanţei pentru analizat;*
— *luarea probei;*
— *precipitarea;*
— *filtrarea;*
— *uscarea şi calcinarea;*
— *spălarea precipitatului;*
— *cîntărirea;*
— *calcularea rezultatelor.*

Se pare că *Gică* a avut şi de această dată ... „ghinion"; cel puţin aşa pretinde el. Care este părerea dumneavoastră cu privire la ordinea de succesiune a operaţiilor în analiza gravimetrică?

8.6. Unele determinări gravimetrice se fac prin îndepărtarea cantitativă a componentului de analizat din probă şi cîntărirea reziduului rămas. În acest mod se efectuează în special *determinarea umidităţii* din proba de analizat. *Mărimea* unei asemenea probe se alege, astfel încît, componentul care interesează (apa), să fie cuprins între 0,01 şi 0,1 g. Astfel, dacă conţinutul în apă al unui cărbune este de aproximativ 5%, cantitatea de probă ce trebuie să se cîntărească pentru determinarea umidităţii cărbunelui respectiv, trebuie să fie cuprinsă între .... g şi .... g.

8.7. Pentru determinarea umidităţii unui minereu, care are un conţinut de aproximativ 10% apă de carieră, este necesar ca masa probelor de analizat să fie cuprinsă între .... g şi .... g.

(Pierderile la uscarea probelor trebuie să fie cuprinse între 0,01 şi 0,1 g).

8.8. Pentru determinarea apei de cristalizare a sulfatului de sodiu, $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$, trei dintre studenţii unei grupe au cîntărit următoarele probe:

1) *Maria Dumitrescu* { *Proba I* 0,1763 g; *Proba II* 0,0385 g.

2) *Gică Ghinionescu* { *Proba I* 0,0114 g; *Proba II* 0,3062 g.

3) *Vasile Ionescu* { *Proba I* 0,0857 g; *Proba II* 0,0593 g.

Care dintre studenţii de mai sus au luat corect cantităţile de probă pentru analiză şi care nu? ($M_{Na_2SO_4} \cdot 10\ H_2O = 322$).

8.9. O probă de sodă de rufe, cîntărind 1,4988 g, prin uscare la 110°C şi cîntărire la masă constantă, a pierdut 0,0652 g. O altă probă, din aceeaşi şarjă, dar neuscată, s-a găsit a conţine 92,45% Na_2CO_3.

a) Compoziţia procentuală a şarjei respective va fi deci:

Na_2CO_3: 92,45%;
Apă: ....%;
Impurităţi: ..%.

b) Care este procentul de Na_2CO_3 şi de impurităţi din proba uscată?

Na_2CO_3: ....%;
Impurităţi............%.

8.10. În cazul substanţelor care sînt trecute într-un precipitat cu masă definită, care apoi se cîntăreşte, mărimea probelor luate pentru analiză se alege în funcţie de caracteristicile precipitatelor aşa cum se indică în tabelul dat în continuare:

Nr. crt.	*Caracteristicile precipitatului*	*Exemple*	*Masa substanţei cîntărite, g*
1)	Amorf, uşor	Hidroxizi	0,07–0,1
2)	Cristalin, uşor	Săruri	0,1–0,15
3)	Cristalin, greu	$BaSO_4$	0,2–0,4
4)	Cristalin, foarte greu	AgCl; $PbSO_4$	0,4–0,5

Care trebuie să fie masa unei probe de $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$, pentru determinarea conţinutului de sulfat sub formă de $BaSO_4$?

($M_{Na_2SO_4} \cdot 10\ H_2O = 322$; $M_{BaSO_4} = 233,4$).

8.11. Cantitatea maximă de sare de bucătărie, de puritate 95%, care trebuie să fie luată într-o analiză, pentru dozarea clorului, sub formă de AgCl, este de .... g sare.
($M_{AgCl} = 143$; $M_{NaCl} = 58$).

8.12. Un carbonat de fer (II), conţine 3% umiditate şi 12% impurităţi. Care este cantitatea minimă de substanţă ce trebuie luată în analiza de dozare a ferului, prin precipitare ca hidroxid de Fe(III) şi calcinare la Fe_2O_3?

($M_{Fe_2O_3} = 159,7$; $M_{FeCO_3} = 115,9$).

8.13. După luarea probei pentru analiză, aceasta trebuie dizolvată cu un solvent adecvat. Unele probe, cum ar fi cele ale unor săruri alcaline, se pot uşor dizolva în .... Altele se pot dizolva în soluţie de acid clorhidric. Metalele şi aliajele pot fi trecute în soluţie, prin tratare cu un agent de oxidare puternic, cum ar fi, acidul..................

Precipitatele greu solubile se solubilizează prin .... cu topituri alcaline (Ex. Na_2CO_3).

Să se propună cîte o posibilitate de dizolvare a următoarelor probe de analizat:

1) Aliaj Cu-Zn; 2) $Ni(NO_3)_2$; 3) $BaSO_4$; 4) Aluminiu.

8.14. Trecerea în soluţie a oxizilor greu solubili, cum ar fi, cei de fer, aluminiu sau crom, se realizează cu ajutorul *dezagreganţilor acizi* (ex. $KHSO_4$), sau *topiturilor oxidante* (ex. Na_2O_2, KNO_3 etc.).

a) Să se completeze ecuaţiile chimice de mai jos folosite la dezagregarea oxidului de aluminiu:

$$.....KHSO_4 \rightarrow K_2S_2O_7 + ...$$

$$K_2S_2O_7 \rightarrow .....+ ....$$

$$.......+ Al_2O_3 \rightarrow ....$$

b) Să se scrie ecuaţia reacţiei de dezagregare oxidantă, în topitură, a oxidului de crom, cu peroxid de sodiu:

....

8.15. Pentru analiza unei dolomite ($CaMg(CO_3)_2$), s-a cîntărit o probă de 0,3046 g. Care este cantitatea minimă de soluţie HCl 2,5% (ρ = 1,008 g/cm^3), necesară pentru dizolvarea totală a probei?

($M_{CaMg(CO_3)_2}$ = 184,4; M_{HCl} = 36,5)

Soluţie HCl 2,5% = ...cm^3

8.16. În scopul asigurării unei dizolvări complete a componentului de analizat, în general se adaugă un exces de reactiv, care poate fi de pînă la 50%, în cazul substanţelor nevolatile, sau de 3—4 ori mai mare în cazul substanţelor volatile.

Cîţi centimetri cubi de soluţie H_2SO_4 5 *m* sînt necesari pentru dizolvarea unei probe de 0,4254 g aluminiu, dacă trebuie să se folosească un exces de 50% soluţie de dizolvare?

($M_{H_2SO_4}$ = 98; M_{Al} = 27).

8.17. Un student, a folosit la dizolvarea unei probe de 0,7525 g aliaj Al-Zn, de compoziţie 75% Al; 25% Zn, un volum de 6 cm^3 soluţie NaOH 42% (ρ = 1,45 g/cm^3).

a) Ce credeţi, studentul a folosit suficient reactiv pentru dizolvarea probei?

b) Ce cantitate de reactiv este necesară pentru dizolvarea probei dacă se recomandă un exces de 50%?

(M_{Al} = 27; M_{Zn} = 65; M_{NaOH} = 40).

8.18. Clorura de argint se poate dizolva într-o soluţie apoasă de amoniac. O probă de clorură de argint, cîntărind 0,6425 g s-a dizolvat în amoniac 20% ($\rho = 0,923$ g/cm^3).

a) Să se completeze ecuaţia reacţiei de dizolvare a clorurii de argint în amoniac:

$$AgCl\downarrow + \ldots\ldots\ldots\ldots NH_3 \rightarrow \ldots\ldots\ldots$$

b) Dacă proba conţine 12% impurităţi insolubile, iar excesul de amoniac se cere a fi de 100%, care este cantitatea de soluţie de amoniac necesară dizolvării? ($M_{AgCl} = 143$; $M_{NH_3} = 17$).

$$V_{sol.\ NH_3\ 20\%} = \ldots\ldots\ldots\ldots cm^3$$

8.19. După dizolvarea probei, se urmăreşte transformarea componentului de analizat într-un produs greu solubil, numit .... Excesul cantităţii de reactiv necesar în această etapă a analizei gravimetrice, se calculează în mod analog, ca la dizolvarea probei (v. problema 8.16.).

Concentraţia reactivului folosit la precipitarea componentei de dozat, *(este/nu este)* necesară a fi cunoscută cu mare exactitate.

8.20. Pentru a putea fi folosit în analiza gravimetrică, un precipitat trebuie să îndeplinească anumite condiţii, care sînt indicate în continuare în două variante. Să se specifice varianta corectă tăindu-se ceea ce nu corespunde realităţii.

1) Precipitatul trebuie să fie *(uşor/greu)* solubil în mediul în care se face precipitarea.

2) Precipitatul, sau compusul care se cîntăreşte ***(trebuie/nu trebuie)*** să aibă o compoziţie binecunoscută.

3) Precipitatul trebuie să se găsească într-o formă ***(uşor/greu)*** filtrabilă.

8.21. Determinarea gravimetrică a clorurilor, se poate realiza prin precipitare cu azotat de argint.

O probă de 0,5829 g NaCl se dizolvă în apă şi apoi se precipită cu o soluţie 0,4 *m* de azotat de argint. Care este cantitatea de reactiv necesară precipitării totale a clorului dacă se foloseşte un exces de 20% azotat de argint? ($M_{AgNO_3} = 170$; $M_{NaCl} = 58$).

$$V_{sol.\ AgNO_3} = \ldots\ldots\ldots\ldots cm^3.$$

8.22. Determinarea gravimetrică a ferului ca oxid se bazează pe precipitarea acestuia, ca hidroxid feric (după unii autori, oxid feric hidratat, $Fe_2O_3 \cdot x\ H_2O$).

Dacă se foloseşte un exces de reactiv de 100%:

a) Care este cantitatea de soluţie de amoniac 10,5% ($\rho = 0,955$ g/cm^3) necesară la precipitarea ferului dintr-o probă de 0,2856 g pilitură de fier?

$$V_{sol.\ NH_3} = \ldots\ldots\ldots\ldots cm^3.$$

b) Care este cantitatea de soluţie NH_3 6 *m*, necesară precipitării ferului dintr-o probă de 1,2493 g sare M o h r (cristalizată cu 6 H_2O).

$$V_{sol.\ NH_3} = \ldots\ldots\ldots\ldots cm^3.$$

8.23. O probă de 0,8436 g calcar, se dizolvă cu soluție HCl 5% ($\rho = 1$ g/cm³), iar apoi, Ca^{2+} se precipită cantitativ cu o soluție de acid oxalic, $H_2C_2O_4$ 4 *n*, folosindu-se exces de 100% reactivi, atît la dizolvare, cît și la precipitare.

a) Ecuațiile reacțiilor care au loc se pot scrie astfel:

.......................→ ....

.......................→ ....

b) Cantitatea de soluție HCl necesară dizolvării probei este de ...... cm³.

c) Cantitatea de soluție $H_2C_2O_4$ necesară precipitării cantitative a calciului este de .... cm³.

8.24. Pentru obținerea unor precipitate cu structură și proprietăți corespunzătoare a fi folosite într-o analiză gravimetrică, este necesar a se evita o suprasaturare a soluției cu compusul precipitat. Aceasta se poate realiza în diferite moduri care sînt indicate în continuare sub forma a două variante. Să se specifice varianta corectă, tăindu-se ceea ce nu corespunde realității.

1) Precipitarea din soluții *(diluate/concentrate)*.

2) Adăugarea *(înceată/rapidă)* a reactivului sub o continuă agitare.

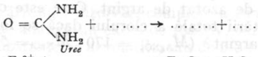
3) Adăugarea unor reactivi care *(măresc/micșorează)* solubilitatea precipitatului.

4) Precipitarea din soluții *(fierbinți/reci)*.

8.25. Una dintre tehnicile moderne de evitare a suprasaturării soluției în timpul precipitării, este ***tehnica precipitării din medii omogene***.

a) În ce constă această tehnică?

b) Să se completeze reacțiile de precipitare ale Fe^{3+}, din mediu omogen, cu ajutorul ureei:



Fe^{3+} + ...→ $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$

8.26. Se dau următorii reactivi utilizați mai frecvent în tehnica precipitării în mediu omogen:

— Dietiloxalat;

— Uree;

— Tioacetamidă;

— Acid sulfamic;

— Trimetilfosfat + Uree.

a) Să se propună locul pe care trebuie să-l ocupe fiecare reactiv în tabelul dat în continuare, astfel încît, cationii respectivi să poată fi precipitați cantitativ de anionii generați în soluție.

Nr. crt.	Cationul de dozat	Reactivul (Formula și denumirea)	Ionul generat	Precipitatul format
1)	Al^{3+}			
2)	Ca^{2+}			
3)	Mg^{2+}			
4)	Ba^{2+}			
5)	Cu^{2+}			

b) Să se scrie ecuațiile reacțiilor de generare în soluție a ionilor precipitanți:

1) ....;

2) ....;

3) ....;

4) ....;

5) ....

8.27. Precipitatele formate într-o soluție pot fi impurificate cu diferiți ioni străini prezenți în analiză, sau chiar cu reactivul de precipitare.

Dacă, în cursul precipitării clorurii de sodiu, ca clorură de argint, o cantitate de clorură de sodiu este inclusă în precipitat, rezultatul analizei (în % Cl) va fi *(mai mare/mai mic/neafectat)*.

8.28. Impuritățile, sau excesul de reactiv, absorbite la suprafața precipitatelor pot fi înlăturate prin .... precipitatului cu apă, sau cu un ....

În general, lichidele de spălare sînt constituite din soluții diluate ale reactivului de precipitare, care împiedică dizolvarea precipitatului datorită *efectului* .... (v. și **3.20. — 3.24.** din Cap. 3.).

8.29. De ce este recomandabil, la filtrarea unui precipitat analitic, a nu se trece cantitatea de precipitat pe filtru, imediat după începerea filtrării, fără o prealabilă decantare?

8.30. La filtrarea precipitatului de AgCl, obținut la analiza unei probe care conținea Ag^+, vechiul nostru student *Gică Ghinionescu* a folosit „din greșeală" pentru spălarea precipitatului o soluție destul de concentrată de acid clorhidric.

Se pare că, „ghinionul" l-a urmărit în continuare pe amicul *Gică*, întrucît rezultatul analizei a fost „Se repetă".

a) Ce credeți, eroarea a fost în plus sau în minus, față de cantitatea reală?

b) Cum poate fi explicat „ghinionul" lui *Gică*?

8.31. *a*) În general, cantitatea de cenușă rezultată prin arderea unei hîrtii de filtru cantitative, este *(mare/mică)*, încît *(poate fi/nu poate fi)* neglijată.

b) În ce situație este necesar a se determina masa cantității de cenușă lăsată de o hîrtie de filtru, după calcinare și cum se procedează?

8.32. La filtrarea sulfatului de bariu, dintr-o probă care conținea 0,0401 g Ba^{2+} *Gică Ghinionescu* a folosit, iarăşi din „greşeală", o hîrtie de filtru calitativă (care prin calcinare ar fi dat o cantitate de cenuşă de 0,65 mg).

Considerînd că toate celelalte operaţii, necesare analizei gravimetrice a bariului, au fost executate de *Gică* „la perfecţie" (!?), ce părere aveţi de rezultatul procentual al analizei sale?

$(M_{BaSO_4} = 233,4;\ M_{Ba} = 137,34)$.

● **Factorul gravimetric**

8.33. Dacă masa precipitatului de clorură de argint cîntărită, este $p = 0,1542$ g, cantitatea de argint din proba analizată se află cu ajutorul regulei de trei simplă:

....

....

$$x = \left(\ldots\ldots\frac{\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots}{\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots}\right) \text{g } Ag^{+}$$

în care, prin M_{AgCl} şi M_{Ag^+}, s-au notat molii de clorură de argint şi respectiv ioni de argint.

8.34. La sfîrşitul unei determinări gravimetrice este necesar a se calcula rezultatul analizei.

Dat fiind că în general componenta căutată, notată spre exemplu cu A, se cîntăreşte într-o altă formă, AX, decît aceea în care se doreşte a se exprima rezultatul, această cantitate se află, din cantitatea de substanţă cîntărită, p, a cărei formulă chimică, AX, este bine definită.

Din relaţia stoechiometrică a numărului de moli ai formei de determinat şi formei cîntărite, se stabileşte următoarea proporţie:

M_{AX} .... M_A

p x

$$x = \left(\frac{\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots}{\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots}\right) = \text{grame component A, din } p \text{ grame formă cîntărită.}$$

8.35. Dacă se analizează un aliaj de aluminiu, iar forma cîntărită este 0,5224 g Al_2O_3, cantitatea de aluminiu din probă se va calcula din relaţia stoechiometrică ce există între aluminiu şi forma sub care acesta se cîntăreşte:

....

....

$$x = \left(\ldots\ldots\frac{\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots}{\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots}\right) \text{g Al.}$$

8.36. Raportul dintre masa moleculară a componentei analizate, M_A şi masa moleculară a formei cîntărite, M_{AX}, multiplicate fiecare cu coeficienţii stoechiometrici, rezultaţi din reacţia de precipitare respectivă, este o mărime .... pentru o anumită metodă gravimetrică şi poartă numele de *factor de transformare gravimetric* (F).

$$F = \frac{\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots}{\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots}$$

Deci, fără excepţie, în factorul de transformare gravimetric, atît la numărător, cît şi la numitor, trebuie să apară acelaşi număr de atomi al componentei de analizat.

8.37. Cantitatea, x, a componentului determinat, printr-o analiză gravimetrică, este dată de produsul:

$$x = \dots\dots\dots \times \dots\dots\dots$$

în care:

p este cantitatea formei precipitate;

F – ....

Semnificaţia fizică a factorului de transformare gravimetric se poate afla cînd $p = 1$.

Deci factorul F, reprezintă ....

....

....

8.38. În determinarea factorului de transformare gravimetric, nu are importanţă cîţi compuşi intermediari sînt implicaţi, în seriile de reacţii de transformare ale componentei de determinat, în forma finală care se cîntăreşte. Astfel, dacă o probă conţine bromură de sodiu, care prin tratare cu azotat de argint precipită bromura de argint, iar apoi precipitatul este transformat în clorură de argint, cu clor gazos, conform reacţiilor:

....

....

factorul de transformare gravimetric va fi:

$$F = \frac{\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots}.$$

8.39. Să se determine factorii de transformare pentru determinarea următoarelor componente din trei probe de analizat:

1) Ba; 2) S; 3) S_2O_3,

dacă forma cîntărită este $BaSO_4$.

8.40. Să se completeze corespunzător toate rubricile următorului tabel:

Nr. crt.	*Componenta de determinat*	*Substanţa cîntărită*	*Factorul de transformare gravimetric*
1)	Mg^{2+}	$Mg_2P_2O_7$	
2)	MgO		$\frac{\dots\dots}{M_{Mg_2P_2O_7}}$
3)			$\frac{M_{P_2O_5}}{M_{Mg_2P_2O_7}}$
4)		$Mg_2P_2O_7$	$\frac{2M_{PO_4^{3-}}}{\dots\dots}$

8.41. Sensibilitatea unei metode gravimetrice depinde de procentul componentului de determinat din precipitatul cîntărit. Cu cît acest procent este mai mic, cu atît sensibilitatea metodei este mai bună.

a) Ionii de argint pot fi determinaţi atît ca AgCl cît şi ca AgI. Dat fiind că argintul se găseşte într-o proporţie mai mică în *(AgCl/AgI)*, determinarea argintului sub această formă este preferată ($M_{AgCl} = 143{,}323$; $M_{AgI} = 234{,}774$).

b) Sensibilitatea metodelor gravimetrice creşte cu cît factorul de transformare gravimetric are o valoare mai *(mare/mică)*.

Să se justifice afirmaţia de mai sus cu ajutorul exemplelor de la punctul *a*).

8.42. Aluminiul poate fi determinat gravimetric, atît sub formă de Al_2O_3,(*I*), cît şi ca $Al(Ox)_3$, (*II*) (Ox = oxichinolină).

a) Cunoscîndu-se:

$$M_{Al} = 26{,}9815;$$
$$M_{Al_2O_3} = 101{,}9612;$$
$$M_{Ox} = 144{,}1542,$$

să se calculeze factorii de transformare gravimetrici pentru cele două metode de determinare a aluminiului.

F_I = ...;

F_{II} = ...

b) Care dintre cele două metode este de preferat şi de ce?

• Calcularea rezultatelor analizei gravimetrice

8.43. O importanţă deosebită, la prezentarea rezultatelor analizei gravimetrice, o are exprimarea procentuală a componentului determinat, din proba luată pentru analiză.

Astfel, dacă s-a luat în analiză o probă conţinînd *a* grame substanţă, iar din masa formei cîntărite *p*, şi factorul de transformare gravimetric, *F*, se obţine cantitatea în grame, a componentei de analizat, *A*, conţinutul procentual al probei în componentul de analizat, se calculează din următoarea regulă de trei simplă:

....

....

$$x = \left(\frac{\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots}\right) \%A \text{ în proba analizată.}$$

8.44. Rezultatele analitice se pot exprima şi în procente de elemente, oxizi sau săruri. Dintr-o probă de 0,8862 g marmură, s-a determinat calciul sub formă de oxalat. Precipitatul cîntărit avînd 0,9724 g, compoziţia procentuală a marmurii poate fi exprimată în:

1) ....% Ca; ($F = 0{,}3129$);

2) ....% CaO; ($F = 0{,}4310$);

3) ....% $CaCO_3$($F = 0{,}7692$).

8.45. O probă de 0,9875 g dintr-un minereu de fer este folosită la determinarea ferului ca oxid feric.

a) Factorul de transformare gravimetric:

$$F = \frac{\dots\dots\dots\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots\dots\dots\dots} = 0{,}6994.$$

b) Dacă precipitatul, calcinat pînă la masă constantă, cîntărește 0,5423 g, minereul are un conținut procentual de .... % Fe.

8.46. Analizîndu-se 0,9864 g dintr-un aliaj de aluminiu, s-a obținut 0,6248 g Al_2O_3.

a) Precipitarea ca hidroxid a ionilor Al^{3+} (obținuți prin dizolvarea aliajului în acid sulfuric) se face cu o bază. Care dintre soluțiile indicate mai jos este de preferat și de ce?

1) Soluție NaOH;

2) Soluție $Ca(OH)_2$;

3) Soluție NH_3.

b) Factorul de transformare gravimetric va fi:

$F =$ ....

c) Compoziția procentuală a aliajului în Al este:

.... %Al.

8.47. Un amestec de două sau mai multe substanțe, care conțin un component comun, ce poate fi transformat într-o singură formă cîntărită, se analizează cantitativ prin așa-numita metodă a ***analizei indirecte.*** Prin acest procedeu determinarea componentelor din amestec se face prin calcul, cu ajutorul unui sistem de ecuații.

Astfel, determinarea conținutului de NaCl și KCl dintr-un amestec, se poate realiza prin precipitarea ionilor Cl^- cu $AgNO_3$.

Dacă se notează:

x = masa NaCl;

y = masa KCl;

a = masa amestecului NaCl + KCl;

p = masa precipitatului AgCl,

atunci, cantitățile de clorură de sodiu și respectiv de potasiu $(a-x)$ multiplicate cu factorii de transformare ai AgCl, în NaCl și respectiv KCl, vor da cantitatea totală de precipitat, AgCl, obținută din cele două cloruri alcaline.

Rezultă deci:

$$x \cdot \frac{M_{AgCl}}{M_{NaCl}} + \dots\dots\dots\dots\dots\dots = p$$

din care, se poate scoate valoarea lui x.

Apoi, din:

$$x + y = a$$

se determină valoarea lui y.

Metoda analizei indirecte ***(dă/nu dă)*** rezultate foarte exacte.

8.48. O probă conține numai NH_4Cl și KCl. O cantitate de 0,6246 g din acest amestec a fost dizolvat, iar clorul s-a precipitat ca AgCl. După uscare, precipitatul obținut cîntărește 1,4268 g.

a) Amestecul cîntărit și luat în analiză, conține:

1) .... g NH_4Cl;
2) .... g KCl.

b) Compoziția procentuală a amestecului va fi:

1) .... % NH_4Cl;
2) .... % KCl.

$(M_{NH_4Cl} = 53,492;\ M_{KCl} = 74,555;\ M_{AgCl} = 143,323)$.

8.49. Conținutul procentual al constituenților unei substanțe chimice poate servi la determinarea formulei substanței respective.

Astfel, în concordanță cu *legea proporțiilor definite*, pentru un compus chimic de tipul:

$$A_x\ B_y\ C_z$$

în care, A, B și C, reprezintă atomi, ioni sau molecule simple, iar *x*, *y* și *z*, raportul de combinare dintre aceste particule, raportul numerelor particulelor acestui compus cu cea mai simplă compoziție, va fi:

$$x : y : z = \frac{\ldots}{\ldots} : \frac{\ldots}{\ldots} : \frac{\ldots}{\ldots},$$

în care:

a, *b* și *c* reprezintă conținutul procentual, iar M_A, M_B și M_C, masele molare ale particulelor componente ale substanței respective.

Considerîndu-se cea mai mică dintre valori, drept unitate și împărțindu-se la aceasta, se obține raportul de combinare al componentelor. Dacă unele mărimi sînt fracționare, se vor multiplica toți termenii, astfel încît, să se obțină numere întregi, sau foarte apropiate de numere întregi.

8.50. La analiza unei substanțe chimice s-a obținut următorul rezultat:

21,6% Na;
33,3% Cl;
45,1% O.

Care este formula substanței analizate?

$Na_xCl_yO_z$ = ...

$(M_{Na} = 23;\ M_{Cl} = 35,5;\ M_O = 16)$.

8.51. Să se determine formulele compușilor ferului cu sulful, a căror compoziție este dată în continuare:

a) 63,53% Fe; 36,47% S. } ....;

b) 46,55%Fe; } ....;
......%S.

c) .....%Fe; } ....
46,27%S.

($M_{Fe} = 56$; $M_S = 32$).

8.52. În tabelul dat în continuare, sînt trecute rezultatele obținute la analizele unor compuși. Să se completeze tabelul cu formulele corespunzătoare substanțelor analizate.

Nr. crt.	*Compoziția (%)*	*Masele molare*	*Formula compusului*
1)	K: 26,57 Cr: 35,36 O: 38,07	39,1 52 16	
2)	$ZnSO_4$: 56,14 H_2O: 43,86	161 18	
3)	MgO: 27,16 SiO_2: 60,70 H_2O: 12,14	40 60 18	

Capitolul 9

TITRIMETRIE

- **Operația de titrare. Punct de echivalență. Reacții titrimetrice (9.1.—9.10.)**
- **Soluții și substanțe standard (9.11.—9.17.)**
- **Factorul de corecție volumetric (9.18.—9.33.)**
- **Metode titrimetrice de analiză (9.34.—9.38.)**
- **Curbe de titrare. Indicatori (9.39.—9.76.)**

• Operația de titrare. Punct de echivalență. Reacții titrimetrice

9.1. Determinarea conținutului unui component dintr-o probă de analizat cu ajutorul unei soluții de reactiv a cărei concentrație este *(exact/aproximativ)* cunoscută și care se adaugă probei într-un volum *(măsurat/oarecare)*, corespunzător relațiilor stoechiometrice ce se stabilesc în reacția chimică respectivă constituie obiectul analizei .... sau ....

9.2. Operația de adăugare treptată, în volume *(mici/mari)* a soluției de reactiv, la soluția probei de analizat, pînă la proporția stoechiometrică cerută de reacția chimică respectivă, poartă numele de ....

Soluția de reactiv, de concentrație cunoscută (cu „titru" cunoscut), poartă numele de .... sau *soluție titrimetrică*.

Datorită acestor considerente, volumetria se mai numește și ....

9.3. Termenii de *volumetrie* și *titrimetrie* sînt utilizați în paralel. Totuși, dintr-un punct de vedere mai riguros, termenul de *titrimetrie* este de preferat. Ați putea să justificați această afirmație?

9.4. Din multitudinea de reacții chimice cunoscute, relativ puține pot fi utilizate în analiza titrimetrică.

Aceste reacții trebuie să îndeplinească anumite condiții, arătate în continuare în două variante.

Să se specifice varianta corectă, tăindu-se ceea ce nu corespunde realității:

1) (Trebuie/Nu trebuie) să fie stoechiometrică;
2) (Trebuie/Nu trebuie) să fie rapidă;

3) Sfîrşitul reacţiei trebuie să fie *(uşor sesizabil/nesesizabil)*;

4) Să fie *(parţială/totală)*.

9.5. Reacţiile chimice care stau la baza metodelor titrimetrice de analiză pot fi grupate funcţie de particula caracteristică π ce participă la echilibrul general:

$$Acceptor + \pi \rightleftharpoons Donor$$

În acest echilibru, particula π poate fi:

1) .... ;

2) .... ;

3) .... ;

4) ....

9.6. Prin completarea corespunzătoare a tuturor rubricilor tabelului care urmează, se sumarizează tipurile de reacţii chimice care stau la baza determinărilor titrimetrice.

Nr. crt.	*Tipul reacţiei*	*Particula caracteristică*	*Exemplu*
1)	Neutralizare		
2)			$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightleftharpoons 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$
3)		Precipitant (ion sau moleculă)	
4)		Ligand (anion sau moleculă)	

9.7. Indicarea cît mai exactă a momentului în care reacţia titrimetrică a avut loc practic total, prezintă o importanţă deosebită.

1) Punctul, la care o cantitate echivalentă din titrantul folosit, a reacţionat cu componentul de analizat, poartă numele de *punct de* .... sau .... *stoechiometric*.

2) Momentul dintr-o titrare, în care acest punct, se sesizează vizual, sau cu ajutorul unui aparat, se numeşte *punct* .... al titrării.

9.8. Pentru ca o titrare să se desfăşoare cu o eroare cît mai mică, este necesar ca punctul final al titrării să fie cît mai *(apropiat/depărtat)* de punctul de echivalenţă.

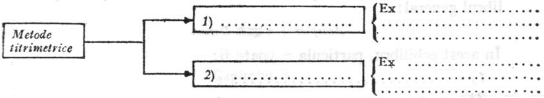
Foarte multe metode titrimetrice satisfac această cerinţă.

Aţi putea indica totuşi, un procedeu prin care, să se poată obţine o eroare mică, chiar în condiţiile în care nu se satisface pe deplin cerinţa enunţată mai sus?

9.9. „Indicarea" punctului de echivalenţă se poate realiza prin modificarea unei proprietăţi a soluţiei de analizat, la momentul punctului final al

titrării. Bazat pe aceasta, metodele titrimetrice pot fi clasificate în două categorii.

Să se completeze în mod corespunzător schema de mai jos, indicîndu-se în acolade, exemple de proprietăţi, care pot indica punctul de echivalenţă:



9.10. Pentru numeroase titrări sînt utilizate o serie de substanţe chimice, care îşi schimbă culoarea în prezenţa unui exces de titrant. Aceste substanţe se numesc ....

● Soluţii şi substanţe standard

9.11. Procesul prin care se stabileşte cu o mare acurateţe concentraţia unei soluţii titrimetrice poartă numele de *standardizare*. De aceea, soluţiile titrante a căror concentraţii sînt riguros cunoscute mai poartă denumirea şi de soluţii .... Cel mai comod procedeu de preparare a unei asemenea soluţii, este simpla cîntărire a cantităţii de substanţă necesară obţinerii concentraţiei dorite şi dizolvarea acesteia, într-un balon cotat, la un volum determinant de soluţie. Acest procedeu, însă, nu este general aplicabil, întrucît sînt relativ puţine substanţele, care pot îndeplini condiţiile de *puritate* şi *stabilitate* cerute de acurateţea metodelor cantitative. Substanţele care corespund acestor cerinţe, se numesc *substanţe* ...., iar soluţiile obţinute cu aceste substanţe se numesc ....

9.12. Se dă următorul grup de substanţe chimice utilizate în mod curent în analiza titrimetrică:

HCl; $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$; Na_2CO_3; $NaOH$; $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$;
Ftalat acid de potasiu; $Mg(NO_3)_2$.

a) Să se indice care dintre acestea pot fi folosite ca *substanţe standard primare*.

....

b) Substanţele care nu fac parte din categoria standardelor primare, pot fi totuşi utilizate la prepararea unor soluţii standard. Cum?
Aceste soluţii se numesc ....
.... *secundare*.

9.13. Care dintre condiţiile indicate în continuare este întotdeauna esenţială în alegerea unei substanţe, ca standard primar?

1) Substanţa trebuie să fie termostabilă la 110°C.
2) Substanţa trebuie să fie uşor de sintetizat.
3) Substanţa trebuie să fie ieftină.
4) Substanţa trebuie să aibă o masă echivalentă mare.
5) Substanţa trebuie să aibă o înaltă puritate, cunoscută cu acurateţe.
6) Substanţa trebuie să fie un acid sau o bază tare.

7) Substanţa trebuie să fie un agent oxidant sau reducător puternic.

8) Substanţa trebuie să conţină molecule de apă de cristalizare.

9.14. Se dă următorul grup de substanţe cu un înalt grad de puritate:

1) As_2O_3; 2) $KMnO_4$; 3) I_2; 4) $K_2Cr_2O_7$.

Să se indice care dintre acestea este un standard primar satisfăcător pentru standardizarea directă a unei soluţii ce conţine ioni Fe^{2+}.

9.15. „Bătrînul" nostru amic *Gică Ghinionescu*, dorind să prepare o soluţie standard de hidroxid de potasiu 0,1 *n*, după multă trudă „a reuşit" să cîntărească (cel puţin aşa pretinde el), „cu mare precizie", la o balanţă analitică, o cantitate de 5,6109 g KOH. Substanţa a fost apoi trecută cantitativ într-un balon cotat, de 1 litru şi soluţia obţinută adusă la semn cu apă.

Ce părere aveţi despre „soluţia standard" preparată de *Gică*?

$(M_{KOH} = 56,109)$.

9.16. În tabelul care urmează, sînt date cîteva substanţe standard primare, folosite la standardizarea soluţiilor de hidroxizi alcalini.

Nr. crt.	*Denumirea standardului primar*	*Formula*	*Masa echivalentă (E)*
1)	Acid oxalic	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	63,033
2)	Ftalat acid de potasiu	$KOOC-C_6H_4-COOH$	204,229
3)	Acid *o*-clorbenzoic	$Cl-C_6H_4-COOH$	156,571

a) Dispunîndu-se de toate aceste substanţe, să se indice, care dintre ele este de preferat la standardizarea unei soluţii de hidroxid de sodiu 0,1*n*.

. . . .

b) Justificarea alegerii standardului primar de la punctul *a*), se bazează pe masa echivalentă mai *(mare/mică)* a acestuia ceea ce duce la o eroare de cîntărire neglijabilă.

9.17. Permanganatul de potasiu este deosebit de utilizat în analiza titrimetrică. Dat fiind că $KMnO_4$ nu este un standard primar, standardizarea soluţiilor de permanganat se face comparativ cu alte standarde primare. În tabelul care urmează, sînt trecute cîteva dintre aceste standarde primare, utilizate la standardizarea $KMnO_4$, în mediu acid.

Nr. crt.	*Denumirea standardului primar*	*Formula*	*Masa echivalentă (E)*
1)	Acid oxalic	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	63,033
2)	Oxalat de sodiu	$Na_2C_2O_4$	66,9998
3)	Sare Mohr	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	392,139
4)	Ferocianură de potasiu	$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$	422,408

Funcţie de masa echivalentă a acestor standarde primare, la standardizarea $KMnO_4$ 0,1 *n*, în mediu acid, va fi preferată . . . .

• **Factorul de corecție volumetric**

9.18. Întrucît marea majoritate a soluțiilor titrimetrice nu sînt soluții standard primare, este cu mult mai ușor să se prepare soluții de concentrații aproximative, cărora apoi, prin standardizare, să li se determine concentrația. Pentru calcularea rezultatelor analizei titrimetrice, este necesar să se cunoască corespondența dintre 1 cm^3 de soluție aproximativă și 1 cm^3 de soluție de concentrație exactă. Trecerea de la un anumit volum, din soluția de concentrație aproximativă, la soluția de concentrație exactă, se face cu ajutorul .... *titrimetric de corecție* notat cu F.

Întrucît, concentrația reală a soluției preparate trebuie să fie cît mai apropiată de concentrația teoretică, dorită a se prepara, rezultă că, F trebuie să aibă o valoare cît mai apropiată de ....

9.19. *Factorul de corecție* titrimetric, este un număr care arată de cîte ori este mai concentrată sau diluată, o soluție de concentrație aproximativă *(reală)* față de o soluție de concentrație exactă *(teoretică)*.

Deci:

$$F = \frac{\ldots\ldots\ldots}{\ldots\ldots\ldots},$$

în care, C_r și C_t, se referă la concentrațiile reală și teoretică ale soluției respective.

a) Dacă concentrațiile soluțiilor sînt exprimate în normalități, n, sau titru, T, (grame substanță în 1 cm^3 soluție) (v. și Cap. 1.):

$$F = \frac{\ldots\ldots}{\ldots\ldots} = \frac{\ldots\ldots}{\ldots\ldots}.$$

b) Întrucît prin diluarea soluțiilor concentrația se micșorează proporțional $\left(C = \frac{1}{V}\right)$, funcție de volumul soluțiilor, factorul se exprimă prin:

$$F = \frac{\ldots\ldots}{\ldots\ldots}.$$

9.20. În general, factorul de corecție al unei soluții trebuie să fie cuprins între limitele:

$$0{,}900 < F < 1{,}100$$

a) Cînd factorul unei soluții este supraunitar ($F > 1$), concentrația soluției este mai *(mare/mică)* decît concentrația teoretică a soluției.

b) Cînd factorul unei soluții este *(supraunitar/subunitar)* concentrația reală a soluției este mai mică decît concentrația teoretică a soluției.

9.21. În general, concentrația cea mai frecvent utilizată în titrimetrie este 0,1 n.

a) O soluție de acid clorhidric aproximativ 0,1 n, al cărei titru real $T_r = 0{,}00365$ g/cm^3, are factorul:

$$F = \frac{\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots}{\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots} = \ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$(E_{HCl} = 36{,}5)$$

b) O soluție HCl aproximativ 0,1 *n* a cărei factor, $F = 1{,}0825$ este de .... ori mai concentrată decît o soluție HCl exact 0,1 *n*.

c) 1 cm^3 soluție aproximativă 0,1 *n* de HCl cu $F = 1{,}0825$, este echivalentă cu .... cm^3 soluție HCl exact 0,1 *n*.

9.22. Într-o analiză titrimetrică, volumele de soluții de aceeași normalitate se consumă în cantități egale.

a) 15 cm^3 NaOH 0,1 *n* se vor titra cu .... cm^3 HCl 0,1 *n*.

b) 15 cm^3 soluție NaOH $\sim$ 0,1 *n*, cu $F = 0{,}9855$, se vor titra cu .... cm^3 soluție HCl 0,1 *n* ($F = 1{,}0000$).

c) Dacă, la titrarea a 15 cm^3 soluție NaOH 0,1 *n*, s-au consumat 14,78 cm^3 soluție HCl 0,1 *n*, rezultă că factorul soluției de hidroxid, va fi, $F =$ ....

d) Între volumele de soluții și factorii acestora se stabilește, deci, următoarea relație generală:

.... = ...

9.23. Soluțiile de diferite normalități, reacționează una cu alta, în volume care sînt *(direct/invers)* proporționale cu normalitățile acestora.

a) Dacă se notează cu, n_1, V_1 și respectiv, n_2, V_2, normalitățile și volumele celor două soluții, atunci între aceste mărimi se stabilește egalitatea:

.... = ...

b) Relația de la punctul *a*) este valabilă și în cazul diluării unui volum V_1, de concentrație n_1, la un volum V_2, de concentrație n_2.
Ce capacitate trebuie să aibă un balon cotat, care se utilizează la obținerea unei soluții 0,1 *n*, prin diluarea a 25 cm^3 soluție HCl 2 *n*?

9.24. Diferite firme producătoare de reactivi realizează și livrează, în fiole din sticlă sau plastic, cantități exact cîntărite de substanțe standard primare, sau soluții standardizate, care prin trecerea cantitativă într-un balon cotat și diluare (prin aducere la semn) la un volum determinat de soluție, duc la obținerea unor soluții standard, cu factorul $F = 1$, care pot fi apoi utilizate în determinări titrimetrice. Acest gen de produse este cunoscut sub denumirea generală de *„FIXANAL"*, sau sub denumiri caracteristice fiecărei firme producătoare (*„Titrofix"*, *„Solvolum"* etc.).

În cadrul *Laboratorului de microproducție — „Standarde analitice"* al *Institutului Național de Chimie—București*, se realizează asemenea produse denumite *„EXACTANAL"*.

Într-o fiolă de „Exactanal-HCl 0,1 *n*" (pentru 500 cm^3), s-au îmbuteliat deci 25 cm^3 soluție HCl de concentrație .... *n*.

9.25. Principiul fundamental al analizei titrimetrice este acela că, la punctul de echivalență numărul de echivalenți al celor două specii reactante, este ....

Astfel, în cazul în care se titrează o substanță standard primară, cu o soluție, în vederea standardizării acesteia:

Nr. echivalenți al standardului primar (E_s)	=	*Nr. echivalenți al soluției de standardizat* (E_x)

a) Pentru soluții 0,1 *n*, dacă se cîntăresc ***a*** g de substanță standard primară:

$(0,1 \times E_s)$ reacționează cu $(0,1 \times E_x)$g care se găsesc în 1 000 cm³ sol.
a g .... $V \times F$

Din această regulă de trei simplă, se poate afla factorul soluției de standardizat:

$$F = \frac{\text{.................................}}{\text{.................................}}$$

b) Dacă se lucrează cu miliechivalenți (meq):

$(0,1 \times \text{meq.}_{(s)})$ g reacționează cu $(0,1 \text{ meq.}_{(x)})$g ..... 1 cm³ sol.

a g .... $V \times F$

$$F = \frac{\text{.................................}}{\text{.................................}}$$

9.26. Pentru standardizarea unei soluții de acid clorhidric de concentrație aproximativ 0,1 *n* s-au cîntărit trei probe de borax ($E = 190,69$), care, după dizolvare în apă, au fost titrate cu soluția de acid clorhidric.

Funcție de volumele folosite la titrare, trecute în tabelul dat în continuare, să se completeze ultima coloană a acestuia:

Nr. crt.	*a g Borax în probe*	*Volumul de titrant* (V_T)	*F*
1)	0,4206	21,77	
2)	0,2574	13,28	
3)	0,7982	41,28	

Care va fi factorul soluției de acid clorhidric, care se va scrie pe eticheta soluției standardizate?

$F =$ ....

9.27. Cantitățile de substanțe standard primare, care se cîntăresc pentru standardizarea soluțiilor titrimetrice, sînt astfel calculate, încît volumul de soluție cu care se face titrarea, să fie cuprins între anumite limite, date de capacitatea biuretei cu care se face titrarea.

Pentru soluții 0,1 *n*, în general, cele mai utilizate sînt biuretele de 50 cm³, iar volumul de titrant este indicat a fi cuprins, între 10 și 40 cm³.

Ţinîndu-se cont de aceasta, să se calculeze şi să se completeze tabelul care urmează, cu cantităţile limită de substanţe standard primare, care trebuie cîntărite pentru standardizarea unei soluţii de NaOH 0,1 *n*.

Nr. crt.	*Substanţa standard primară*	*Masa echivalentă (E)*	*Proba de cîntărit (g)* minimă	*Proba de cîntărit (g)* maximă
1)	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	63,033		
2)	$Cl \cdot C_6H_4 \cdot COOH$	156,571		
3)	KH-Ftalat	204,229		
4)	$KH(JO_3)_2$	389,915		

9.28. Mult „deosebitul" nostru amic *Gică Ghinionescu*, dorind să standardizeze o soluţie de permanganat de potasiu 0,1 *n*, şi-a cîntărit la o balanţă analitică cu „mare acurateţe", trei probe de oxalat de sodiu:

1) Proba I : 0,8672 g;

2) Proba II : 0,6814 g;

3) Proba III : 0,7295 g.

După ce a dizolvat probele în apă distilată, *Gică* a adăugat cantitatea corespunzătoare de acid sulfuric, şi-a luat biureta de 50 cm³, care fusese spălată în prealabil cantitativ şi clătită de cîteva ori chiar cu soluţia de standardizat, şi a umplut-o cu soluţia de permanganat, a adus-o la zero şi a început să titreze la cald (~ 80°C) probele cîntărite.

Şi de această dată, *Gică*, care lucrase cu „atîta acurateţe", nu a reuşit să-şi standardizeze soluţia de permanganat. De ce oare?

9.29. La standardizarea unei soluţii de HCl ~ 0,1 *n* s-a obţinut un factor de corecţie $F = 1,325$.

a) Soluţia este deci mai *(diluată/concentrată)* decît 0,1 *n*.

b) Dacă volumul total al soluţiei este de ~720 cm³, să se indice modul de obţinere al unei soluţii de HCl cu factorul cît mai apropiat de 1.

9.30. La standardizarea unei soluţii de NaOH ~ 0,1 *n*, s-au titrat trei probe de cîte 20 cm³ soluţie $H_2C_2O_4$ 0,1 *n*, cu următoarele volume de soluţie NaOH: *1*) 26,48; *2*) 26,45; *3*) 26,50.

a) Factorul mediu al soluţiei de hidroxid este:

F_{mediu} = ...

b) Soluţia este, deci, mai *(diluată/concentrată)* decît 0,1 *n*.

c) Dacă după efectuarea titrărilor volumul de soluţie NaOH rămas, este de ~ 850 cm³, să se indice modul de aducere a acestei soluţii, la un factor cît mai apropiat de 1.

(Echivalentul NaOH = 40).

9.31. Prepararea unei soluţii de concentraţie exactă, în cazul cînd substanţa respectivă nu este un standard primar, se poate realiza prin prepararea unei soluţii ceva mai concentrate decît concentraţia dorită şi standardi-

zarea acesteia, apoi diluarea cu multă acurateţe pînă la concentraţia dorită. Dat fiind că o parte din soluţia iniţială se consumă în operaţia de standardizare, este necesar a se prepara o cantitate de soluţie mai mare decît cantitatea final dorită.

Astfel, pentru a se prepara 1 l soluţie H_2SO_4 exact 0,1 *n* este necesar a se prepara aproximativ (800/1 000/1 200) cm^3 soluţie H_2SO_4 de concentraţie $(< 0{,}1/> 0{,}1)n$.

9.32. După standardizare, o soluţii de acid sulfuric s-a găsit a fi 0,1062 *n*.

a) Volumul din această soluţie, necesar preparării unui litru de soluţie H_2SO_4 exact 0,1 *n* se află din egalitatea:

$$\ldots\ldots\ldots\ldots = \ldots\ldots\ldots\ldots$$

b) Să se indice modul practic de obţinere a 1 l soluţie H_2SO_4 exact 0,1 *n* folosind soluţia H_2SO_4 0,1062 *n*.

9.33. Una dintre sarcinile de producţie ale *Laboratorului de microproducţie „Standarde analitice"* din cadrul *Institutului Naţional de Chimie—Bucureşti*, se referă la realizarea unui lot de 1 000 fiole de „Exactanal", care prin diluare la balon cotat de 500 cm^3 să dea soluţii de HCl exact 0,1 *n* ($E_{HCl} = 36{,}5$). Capacitatea unei fiole fiind de ~ 25 cm^3, iar soluţia de acid, preparată pentru a fi îmbuteliată în aceste fiole, avînd concentraţia de ~ 2 *n*.

1°. Cantitatea de soluţie necesară realizării lotului de „Exactanal" —HCl este:

$$V = \ldots\ldots\ldots\ldots \text{ l soluţie HCl} \sim 2n.$$

2°. La standardizarea soluţiei HCl ~ 2 *n* cu borax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) s-au obţinut rezultatele trecute în tabelul dat în continuare:

Nr. crt. al probei	*Masa probei de borax* a (g)	*Volumul teoretic de titrant* V_t(cm^3)	*Volumul real de titrant* V_r(cm^3)	*Factorul de corecţie* F	*Normalitatea soluţiei* (n) (eq.g/l)
1)	5,8454		14,42		
2)	7,2692		17,93		
3)	6,5178		16,08		
4)	8,4373		20,82		
5)	6,9022		17,03		

(V_t se va calcula cu 3 zecimale)

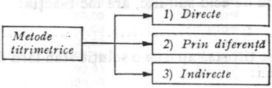
a) Să se completeze toate rubricile tabelului în mod corespunzător ($E_{Borax} = 190{,}69$).

De asemenea: $n_{medie} = \ldots\ldots\ldots\ldots$ eq.g/l.

b) Care este volumul de soluţie care trebuie introdus în fiecare fiolă de „Exactanal"?

3°. Dacă în cursul standardizării s-au consumat 250 cm^3 soluţie HCl, iar restul soluţiei a fost îmbuteliat, care este numărul de fiole „Exactanal" realizat peste plan?

9.34. După modul de efectuare al titrărilor, metodele titrimetrice se clasifică astfel:



Să se definească fiecare metodă din clasificarea de mai sus.

9.35. Metodele titrimetrice pot fi reprezentate schematic astfel:

1) $A + R \longrightarrow AR$

....

2) $A + R \longrightarrow B \xrightarrow{+R'} BR'$

....

3) $A + R_{(\text{în exces})} \longrightarrow AR + R_{(\text{excesul})}$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\downarrow +R'$
$\qquad\qquad\qquad\qquad RR'$

....

în care A este componenta de analizat, iar R și R' sînt reactivii utilizați la titrare (B este un compus intermediar).

Să se specifice, în spațiile libere, denumirile corespunzătoare metodelor titrimetrice reprezentate de schemele de mai sus.

9.36. *Titrarea prin diferență sau inversă* se utilizează, în special, cînd substanța de analizat nu reacționează cu soluția standard, sau reacția decurge mult prea încet.

Această metodă este utilizată, spre exemplu, la determinarea carbonatului de calciu din calcar.

Unei probe fin majorate de calcar, cîntărind 0,2301 g i s-a adăugat 100 cm^3 apă distilată și 50 cm^3 acid clorhidric, de concentrație exact 0,1 *n*.

După ce reacția a fost completă (nu s-a mai produs efervescență, datorită degajării dioxidului de carbon), soluția a fost încălzită, pentru îndepărtarea totală a dioxidului de carbon. Excesul de acid clorhidric a fost, apoi, titrat cu 6,25 cm^3 soluție de hidroxid de sodiu, de concentrație aproximativ 0,1 *n*, cu factorul $F = 1{,}0124$.

a) Proba de calcar conține, deci:

.... g $CaCO_3$.

($E_{CaCO_3} = 50{,}044$).

b) Puritatea calcarului va fi:

.... % $CaCO_3$.

9.37. Cei mai mulți agenți oxidanți nu pot fi determinați cu $Na_2S_2O_3$, prin *metode titrimetrice directe*, deoarece titrările agenților oxidanți cu

tiosulfat de sodiu sînt complicate, iar produşii de reacţie nu sînt definiţi cu exactitate. De aceea, se preferă dozarea iodometrică indirectă a oxidanţilor.

Astfel, dacă unei probe de $K_2Cr_2O_7$, i se adaugă o cantitate, în exces, de KI, în mediu de acid sulfuric, are loc reacţia:

1) ....

Iodul rezultat se titrează apoi cu o soluţie standard de tiosulfat de sodiu, conform reacţiei:

2) ....

9.38. În cazul unei titrări indirecte, componenta de analizat *(reacţionează/nu reacţionează)* direct cu titrantul.
Titrantul reacţionează cu o specie stoechiometric echivalentă cu componenta de analizat. Un exemplu, al unei titrări indirecte, îl constituie şi determinarea calciului din calcar, prin titrare cu permanganat de potasiu.
O probă de 0,2674 g calcar, s-a dizolvat într-o soluţie de acid clorhidric, apoi, calciul a fost precipitat cantitativ ca oxalat de calciu. Precipitatul a fost spălat, filtrat şi dizolvat cu o soluţie de acid sulfuric. Ionii oxalici rezultaţi sînt apoi, titraţi cu 42,15 cm^3 soluţie standardizată de permanganat de potasiu $\sim$0,1 *n*, cu $F = 1{,}0085$.

a) Să se scrie ecuaţiile chimice ale reacţiilor care au loc la titrarea indirectă a calciului cu permanganat de potasiu:

1) ....
2) ....
3) ....
4) ....

b) Proba de calcar analizată conţine:

.... g Ca^{2+}

$(E_{Ca} = 20{,}04)$

c) Calcarul analizat are un conţinut procentual de:

.... % $CaCO_3$.

$(M_{CaCO_3} = 100)$.

• Curbe de titrare. Indicatori

9.39. În cursul unei titrări, concentraţia componentei de analizat se schimbă continuu datorită reacţiei titrimetrice care are loc. După punctul de echivalenţă, în sistemul de reacţie, încep să apară cantităţi crescînde din titrantul utilizat, în exces.

Spre exemplu, în cursul titrării unei soluţii de acid cu o soluţie de bază, concentraţia ionilor de hidrogen, $[H_3O^+]$, variază continuu, modificînd astfel *p*H-ul soluţiei. În tabelul dat în continuare, sînt date valorile obţinute în cazul titrării a 50 cm^3 soluţie HCl 0,1 *m* cu o soluţie NaOH 0,1 *m*.

Nr. crt.	*Volumul de titrant* (cm³ NaOH 0,1 *m*)	*Volumul total al soluției* (cm³)	$[H_3O^+]$ *(moli/l)*	*pH-ul soluției*
1)	0,00	50,00	$1 \cdot 10^{-1}$	1,00
2)	10,00	60,00	$6,6 \cdot 10^{-2}$	1,18
3)	20,00	70,00	$4,3 \cdot 10^{-2}$	1,37
4)	30,00	80,00	$2,5 \cdot 10^{-2}$	1,60
5)	40,00	90,00	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,95
6)	49,00	99,00	$1 \cdot 10^{-3}$	3,00
7)	49,90	99,90	$1 \cdot 10^{-4}$	4,00
8)	49,95	99,95	$5 \cdot 10^{-5}$	4,30
9)	50,00	100,00	$1 \cdot 10^{-7}$	7,00
10)	50,05	100,05	$2 \cdot 10^{-10}$	9,70
11)	50,10	100,10	$1 \cdot 10^{-10}$	10,00
12)	51,00	101,00	$1 \cdot 10^{-11}$	11,00
13)	60,00	110,00	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,96
14)	70,00	120,00	$5,9 \cdot 10^{-13}$	12,23

a) Cu ajutorul valorilor din acest tabel, să se reprezinte, în graficul alăturat (fig. 9.1.), variația *p*H-ului funcție de volumul de titrant adăugat.

b) Curba obținută în graficul de la punctul *a)*, se numește ....
....

9.40. *Curbele de titrare* dau o imagine asupra proceselor care au loc în timpul titrării. Aceste curbe pot fi trasate, prin calcularea teoretică a concentrației la echilibru, a particulei caracteristice care participă la reacția chimică, ce stă la baza metodei titrimetrice de analiză respective. În acest caz, trebuie să se țină seama de toate echilibrele chimice care au loc în diferitele puncte ale titrării.

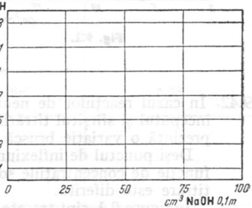


Fig. 9.1.

În cursul unei titrări trebuie considerate 4 etape importante:

1) înaintea începerii titrării;
2) în timpul titrării, dar înaintea punctului de echivalență;
3) la punctul de echivalență;
4) după punctul de echivalență.

Ținîndu-se cont de aceste indicații, să se completeze tabelul dat în continuare, care se referă la titrarea a 50 cm³ HCl 0,1 *m* cu NaOH 0,1 *m*.

Nr. crt.	cm³ NaOH 0,1 *m*	*Volumul total de soluție* cm³	*p*H -ul *soluției*
1)	0	50	
2)	10		
3)	50		
4)	60		

(v. și problemele referitoare la echilibe acido-bazice, din Cap. 2.).

9.41. Care dintre afirmaţiile de mai jos se referă corect la figura 9.2.

1) Figura 9.2 reprezintă curba de titrare a unui acid cu NaOH.

2) Figura 9.2. reprezintă curba de titrare a unei baze tari cu HCl.

3) Punctul de echivalenţă se află la $pH = 7$.

4) Atît reactivul cît şi proba de analizat fiind de concentraţii egale, în analiză s-au luat 20 cm^3 soluţie.

5) Concentraţiile soluţiilor utilizate în titrare au fost de 10^{-1} moli/l.

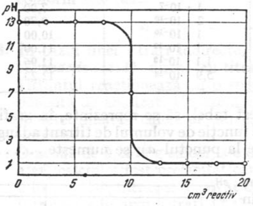


Fig. 9.2.

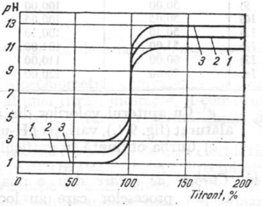


Fig. 9.3. Influenţa concentraţiei asupra aspectului curbelor de titrare acido-bazice: *1* – ....; *2* – ....; *3* – ....

9.42. În cazul reacţiilor de neutralizare, curbele de titrare variază lent la începutul şi sfîrşitul titrării, iar în apropierea punctului de echivalenţă prezintă o variaţie bruscă a *p*H-ului.

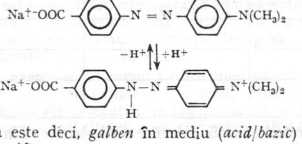
Deşi punctul de inflexiune al acestor curbe se află la $pH=7$, totuşi, funcţie de concentraţiile soluţiilor folosite în titrări, alura curbelor de titrare este diferită.

În figura 9.3. sînt trasate curbele de titrare ale unor soluţii de HCl cu NaOH de 3 concentraţii diferite.

Din greşeală, s-a omis legenda care să explice notarea curbelor respective. Aţi putea corecta această omisiune?

9.43. În cursul unei titrări acido-bazice, dacă se măsoară experimental variaţia *p*H-ului în funcţie de volumul de reactiv folosit, punctul de inflexiune al curbei de titrare obţinute reprezintă chiar punctul de ....

Acest punct poate fi „indicat" şi vizual, prin folosirea unor compuşi care au proprietatea de a exista în forme diferit colorate, funcţie de *p*H-ul soluţiei. Asemenea substanţe, de obicei acizi sau baze organice slabe, poartă numele de .... *vizuali*. Un exemplu foarte comun îl constituie roşu de metil:



Galben (în mediu .....)

Roşu (în mediu .....)

Acesta este deci, *galben* în mediu (*acid*/*bazic*) şi *roşu* în mediu (*bazic*/*acid*).

9.44. Indicatorii vizuali acido-bazici, au un anumit domeniu (de cele mai multe ori, de două unități de pH) în care trec dintr-o formă colorată în alta.

Acesta poartă numele de *domeniu* sau *interval de*.......... al indicatorului. Alegerea unui indicator într-o titrare acido-bazică, se face astfel încît, punctul de echivalență să fie cît mai apropiat de *(începutul/mijlocul/sfîrșitul)* domeniului de pH al indicatorului.

Notîndu-se prin, HI_n și I_n^-, formele acidă și respectiv bazică ale unui indicator cu $pK_{HIn} = 5{,}00$, să se completeze tabelul dat în continuare. (v. și în Cap. 2., problemele referitoare la calcularea pH-ului soluțiilor de acizi slabi).

Nr. crt.	*Raportul* $[HIn]/[I_n^-]$	*Culoarea*	pH
1)	1 000 : 1	Roșu	
2)	100 : 1	Roșu	
3)	10 : 1	Roșu	
4)	1 : 1	Portocaliu	5,00
5)	1 : 10	Galben	
6)	1 : 100	Galben	
7)	1 : 1000	Galben	

9.45. În cursul unei titrări acido-bazice, într-un anumit domeniu de pH are loc *virajul* indicatorului de la o culoare la alta, funcție de forma colorată acidă, HIn, sau bazică, I_n^-, sub care se găsește acesta în soluție.

Teoretic, funcția de valoarea constantei K_{HIn}, în soluție, se găsesc ambele forme colorate, în rapoarte ce variază în limite foarte largi.

Practic, ochiul omenesc sesizează schimbările de culoare, în general, cînd cele două forme colorate se găsesc într-un raport de cel puțin 1 : 10.

Cei mai mulți indicatori prezintă un *domeniu de viraj* de aproximativ 2 unități de pH.

a) Ați putea să explicați de ce această afirmație este „în general" adevărată?

b) Ați putea de asemenea să comentați de ce, totuși, nu toți indicatorii au un domeniu de viraj de 2 unități de pH?

9.46. În figura 9.4., sînt date curbele de titrare pentru: *1*) KOH 10^{-3} *m* (curba continuă) și *2*) NaOH 1 *m* (curba punctată), cu acid clorhidric de concentrații adecvate, alături de domeniile de viraj ale unor indicatori acido-bazici.

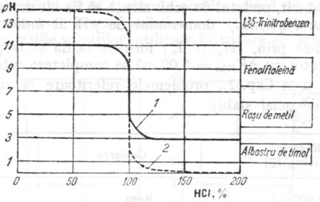


Fig. 9.4. Alegerea indicatorilor în titrările acido-bazice.

Care dintre indicatorii specificați pot fi utilizați la titrarea ambelor probe de hidroxizi?

a) 1, 3, 5 — Trinitrobenzenul și Fenolftaleina;

b) Fenolftaleina și Roșul de metil;

c) Roșul de metil și Albastrul de timol;

d) Toți deopotrivă;

e) Nici unul dintre aceștia.

Se va alege răspunsul corect dintre variantele propuse.

9.47. În cazul titrării acizilor sau bazelor slabe, cu baze și respectiv acizi tari, alura curbelor de titrare este diferită de cele de la titrările acizilor și bazelor tari.

În tabelul care urmează, sînt date valorile obținute la titrarea unui acid slab ($K_a = 1 \cdot 10^{-5}$), de concentrație 0,1 *m*, cu NaOH 0,1 *m*.

Nr. crt.	cm^3 NaOH 0,1 *m*	*Volumul total al soluției*	*p*H
1)	0,00	50,00	3,00
2)	10,00	60,00	4,40
3)	25,00	75,00	5,00
4)	49,00	99,00	6,69
5)	49,95	99,95	8,00
6)	50,00	100,00	8,85
7)	50,05	100,05	9,70
8)	51,00	101,00	11,00
9)	60,00	110,00	11,96
10)	70,00	120,00	12,23

(Pentru modul de calculare al *p*H-ului unor soluţii de acizi sau baze slabe, v. Cap. 2.).

a) Cu ajutorul valorilor din acest tabel, să se reprezinte în graficul figurii 9.5. curba de titrare respectivă, notată în legendă cu (1).

b) În figura 9.5., se găseşte trasată încă o curbă de titrare (2). Să se completeze legenda figurii cu explicaţia necesară acestei curbe de titrare.

9.48. În tabelul care urmează, sînt date o serie de probe de analizat, conţinînd diferiţi acizi monobazici, în volume şi concentraţii egale.

Nr. crt.	*Acidul*	*Volumul soluţiei* cm^3	*Concentraţia, moli/l*	*p*H-ul *soluţiei iniţiale*
1)	HCl	25	0,1	1,0
2)	CCl_3COOH	25	0,1	1,1
3)	$CHCl_2COOH$	25	0,1	1,3
4)	$CH_2ClCOOH$	25	0,1	1,9
5)	CH_3COOH	25	0,1	2,9

Care dintre aceste probe necesită pentru titrare cea mai mare cantitate de hidroxid?

9.49. La titrarea a 5 cm^3 dintr-o probă necunoscută cu KOH 0,1 *m*, s-a obţinut curba de titrare reprezentată în figura 9.6.

Care dintre afirmaţiile următoare, referitoare la proba necunoscută este corectă?

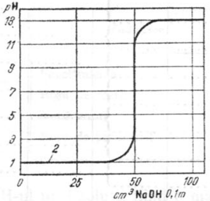


Fig. 9.5. Curbe de titrare ale unor acizi cu hidroxid de sodiu:

1 — titrarea a 50 cm^3 soluţie de acid slab de concentraţie 0,1 *m*, cu NaOH 0,1 *m*.
2—.......................................

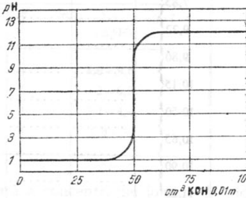


Fig. 9.6.

1) Proba necunoscută este o bază slabă de concentraţie 0,1 *m*;
2) Proba necunoscută este un acid slab de concentraţie 0,1 *m*;
3) Proba necunoscută este o bază tare de concentraţie 0,1 *m*;
4) Proba necunoscută este un acid tare de concentraţie 0,1 *m*;
5) Proba necunoscută este o bază tare de concentraţie 0,01 *m*;
6) Proba necunoscută este un acid tare de concentraţie 0,01 *m*.

9.50. În figura 9.7., este reprezentată grafic curba de titrare a *(unui acid slab/unei baze slabe)*:

Care sînt semnificațiile punctelor corespunzătoare la:

a) $V_{titrant} = 20\ cm^3$;

b) $V_{titrant} = 10\ cm^3$.

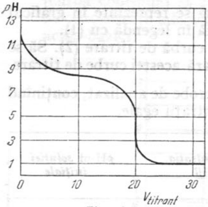


Fig. 9.7.

9.51. Punctul final al unei titrări, poate fi determinat prin localizarea punctului de inflexiune (mijlocul treptei) al curbei de titrare, obținute experimental.

Pentru reacțiile a căror constantă de echilibru are o valoare mică, precizia cu care poate fi aflat punctul de inflexiune, devine mult mai mică.

În asemenea cazuri, este de preferat, calcularea și trasarea curbelor diferențiale. În tabelul care urmează, sînt cuprinse datele experimentale din jurul punctului de echivalență, al unei titrări acido-bazice.

Titrant V (cm^3)	pH	ΔV	ΔpH	$\bar{V}$ (*medie*)	$\frac{\Delta pH}{\Delta V}$	$\bar{V}'$ (*medie*)	$\frac{\Delta^2 pH}{\Delta V^2}$
36,00	6,40						
		1,00	0,35	36,50	0,35		
37,00	6,75					36,88	0,52
		0,50	0,37	37,25	0,74		
37,50	7,12					....	....
		0,20	0,38	37,60			
37,70	7,50					....	....
		....	....	....	....		
37,80	7,85					....	....
		....	....	....	....		
37,90	9,22					....	....
		....	....	....	....		
38,00	9,80					....	....
		....	....	....	....		
38,10	10,15					....	....
		....	....	....	....		
38,30	10,50					....	....
		....	....	....	....		
38,50	10,65					....	....
		....	....	....	....		
39,00	10,90					....	....
		....	....	....	....		
40,00	11,20						

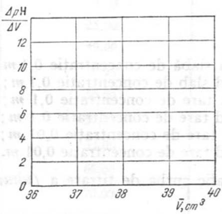


Fig. 9.8.

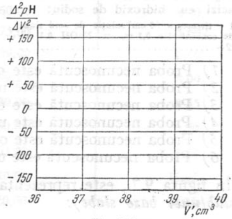


Fig. 9.9.

a) Să se calculeze şi să se completeze tabelul cu toate valorile corespunzătoare datelor prezentate.

b) Să se reprezinte grafic, în figurile 9.8 şi 9.9., curbele diferenţiale respective.

c) Să se determine volumul de echivalenţă (V_e) prin cele două procedee grafice diferenţiale.

9.52. La titrarea acizilor sau bazelor slabe, saltul de pH, în jurul punctului de echivalenţă este diferit, funcţie de tăria acidului sau bazei slabe respective.

a) În figura 9.10., sînt trasate curbele de titrare ale unor acizi slabi, cu constante de aciditate diferite. Dintr-o greşeală de dactilografiere, în legenda figurii s-au omis două dintre valorile constantelor de aciditate, la două din curbele de titrare reprezentate. Aţi putea să completaţi în mod corect legenda figurii?

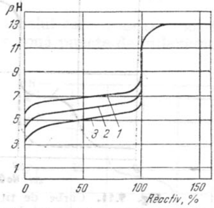


Fig. 9.10. Influenţa tăriei acizilor asupra aspectului curbelor de titrare ale acestora:
1 – K_a = ...; 2 – $K_a = 1 \cdot 10^{-6}$ ....; 3 – K_a = ...

b) Care dintre indicatorii specificaţi în tabelul dat în continuare poate fi ales pentru titrarea acidului slab, cu $K_a = 10^{-6}$?

Indicator	*Intervalul de viraj* (ΔpH)
Fenolftaleină	8,0–9,6
Roşu de metil	4,2–6,2
Metil oranj	3,1–4,4
Roşu de parametil	1,0–3,0

9.53. pH-ul unei soluţii fiind o măsură a concentraţiei ionilor de hidroniu, care se pun în libertate de către acizii prezenţi în soluţie, atunci, în cursul unei titrări, variaţia pH-ului va depinde de sursa de la care provin ionii de hidrogen.

Altfel, dacă se titrează un amestec de doi acizi tari, cum ar fi, HCl + + HNO_3, cu hidroxid de sodiu, curba de titrare va prezenta numai un singur punct de inflexiune, corespunzător neutralizării întregii cantităţi de ioni H_3O^+, formată în soluţie de către cei doi acizi tari.

a) Dacă se titrează un amestec conţinînd un acid tare şi unul slab, cum ar fi, de exemplu, HCl + CH_3COOH, în curba de titrare vor apărea .... puncte de inflexiune.

b) Acidul *(tare/slab)* va fi titrat primul, iar apoi, după ce acesta a fost neutilizat, începe titrarea acidului *(tare/slab)*.

9.54. În figura 9.11., sînt trasate curbele de titrare pentru două amestecur de acizi.

Din greşeală desenatorul a omis notarea curbelor.

a) Aţi putea corecta această omisiune, notînd în mod corect cele două curbe de titrare, corespunzător cu legenda figurii?

b) Ce semnificaţie au punctele de inflexiune ale curbelor 1 şi 2?

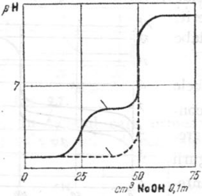


Fig. 9.11. Curbe de titrare ale unor amestecuri de acizi:
1 – amestec echimolar $HCl + HNO_3$;
2 – amestec echimolar $HCl + CH_3-COOH$.

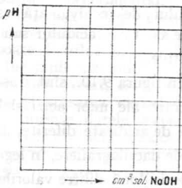


Fig. 9.12.
1 – punctul de inflexiune pentru CH_3-COOH; 2 – punctul de inflexiune pentru CCl_3-COOH.

9.55. În general, dacă constantele de aciditate, pentru un amestec de acizi, diferă cu mai mult de patru ordine de mărime, curba de titrare a amestecului, indică puncte de inflexiune caracteristice fiecărui acid din amestec.

În comparaţie cu acidul acetic ($K_a = 2 \cdot 10^{-5}$), acidul triclor acetic este un acid tare ($K_a = 2 \cdot 10^{-1}$).

a) Să se schiţeze, în graficul 9.12., alura curbei de titrare a unui amestec de CH_3COOH şi CCl_3COOH. Notarea punctelor de inflexiune se va face în concordanţă cu legenda figurii.

b) Ce părere aveţi despre aspectul curbei de titrare a acidului maleic, un acid dibazic cu $k_{a_1} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ şi $k_{a_2} = 0,6 \cdot 10^{-6}$?

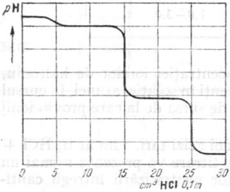


Fig. 9.13.

9.56. O probă conţinînd Na_2CO_3 (pentru H_2CO_3 $pk_{a_1} = 6,34$; $pk_{a_2} = 10,36$) se presupune a fi impurificată cu NaOH. Cînd aceasta a fost titrată cu HCl 0,1 *m*, s-a obţinut o curbă de titrare ca cea din figura 9.13.

a) Ce părere aveţi, proba respectivă a fost într-adevăr impurificată cu NaOH?

b) Proba analizată conţinea o cantitate de .... g Na_2CO_3. ($M_{Na_2CO_3} = 106$).

9.57. În figura 9.14. este reprezentată curba de titrare a carbonatului de sodiu ($pK_{H_2CO} = 6,34$; $pK_{HCO_3^-} = 10,36$), cu acid clorhidric.

a) Să se indice, din punct de vedere chimic, semnificația punctelor de inflexiune, ale curbei de titrare.

b) Dacă proba titrată măsura 1 cm^3 soluție Na_2CO_3, concentrația acesteia este:

$$c_{Na_2CO_3} = \dots\dots\dots\dots\dots\dots \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

c) Care dintre indicatorii prezentați, în tabelul care urmează, pot fi utilizați pentru punerea în evidență a celor două puncte de inflexiune, ale curbei de titrare?

Indicator	pK_{HIn}
Albastru de timol	1,6
Metiloranj	4,2
Roșu de clorfenol	6,0
Fenolftaleină	9,7
Galben de alizarină	11,6

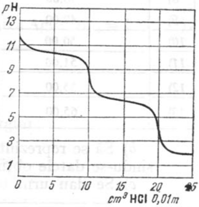


Fig. 9.14. Curba de titrare a unei probe de carbonat de sodiu cu HCl.

9.58. Acidul fosforic este un acid tribazic care ionizează în trepte:

$$(I) \dots\dots + \dots\dots \rightleftarrows \dots\dots + \dots$$

$$k_{a_1} = \frac{\dots\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots\dots} = 7,5 \cdot 10^{-3};$$

$$(II) \dots\dots + \dots\dots \rightleftarrows \dots\dots + \dots$$

$$k_{a_2} = \frac{\dots\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots\dots} = 6,2 \cdot 10^{-8};$$

$$(III) \dots\dots + \dots\dots \rightleftarrows \dots\dots + \dots$$

$$k_{a_3} = \frac{\dots\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots\dots} = 4,8 \cdot 10^{-13}.$$

Deși rapoartele k_{a_1}/k_{a_2}, cît și k_{a_2}/k_{a_3} sînt suficient de mari, totuși practic, curbele de titrare ale H_3PO_4, cu NaOH, prezintă numai două puncte de inflexiune. Acidul HPO_4^{2-}, este mult prea slab pentru a putea fi titrat în soluție apoasă.

a) Să se calculeze curba de titrare teoretică, pentru cazul titrării, a 25 cm^3 H_3PO_4 0,1 *m*, cu NaOH 0,1 *m*, completîndu-se toate rubricile tabelului care urmează.

Nr. crt.	*Volumul de titrant* cm^3 NaOH 0,1*m*	*Volumul total al soluției* cm^3	$[H_3O^+]$ *(moli/l)*	*p*H
1)	0,00	25,00		
2)	20,00	45,00		
3)	24,00			
4)	25,00			
5)	26,00			
6)	28,00			
7)	30,00			
8)	48,00			
9)	49,00			
10)	50,00			
11)	51,00			
12)	55,00			
13)	65,00			

b) Să se reprezinte în graficul 9.15., curba de titrare a H_3PO_4, folosindu-se datele obținute în tabelul de la punctul *a*).

c) Se dau următorii indicatori acido-bazici:

Indicator	Δ*p*H
Roșu de crezol	0,6 – 1,7
Albastru de bromtimol	6,0 – 7,6
Acid trinitrobenzoic	12 – 13,8

Care dintre aceștia pot fi utilizați la titrarea acidului fosforic?

1) Roșu de crezol și Albastru de bromtimol;

2) Albastru de bromtimol și acid trinitrobenzoic;

3) Roșu de crezol și acid trinitrobenzoic;

4) Nici unul dintre aceștia.

Să se aleagă răspunsul corect dintre variantele propuse.

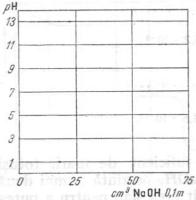


Fig. 9.15.

9.59. Titrările care implică reacții de precipitare nu sînt prea numeroase. Utilizate sînt, în special, cele în care se formează un compus de argint greu solubil.

Curbele de titrare folosind reacțiile de precipitare sînt asemănătoare celor de tip acid-bază, cu deosebirea că se reprezintă grafic, logaritmul cu semn schimbat, al concentrației la echilibru, al unuia dintre componenții compusului greu solubil în funcție volumul de titrant adăugat.

În cazul titrării a 50 cm^3 soluție KCl 0,1 *m*, cu $AgNO_3$ 0,1 *m*, pentru câteva puncte semnificative ale curbei de titrare, să se calculeze, $pCl = -\lg [Cl^-]$: (v. și Cap. 3. „Echilibre de precipitare").

a) *Inaintea începerii titrării:*

$pCl =$ ....

b) *După adăugarea a* 30 *cm*³ $AgNO_3$:

$pCl =$ ....

(Se poate neglija contribuția în soluție a ionilor proveniți din solubilitatea precipitatului.)

c) *La punctul de echivalență* (Se consideră pentru AgCl, $K_{ps} = 1 \cdot 10^{-10}$):

$pCl =$ ....

d) *După adăugarea a* 60 *cm*³ $AgNO_3$:

1) Concentrația în exces a ionilor de argint:

$[Ag^+] =$ ....moli/l;

2) $pCl = pK_{ps} -$ .... = ...

9.60. Se titrează 50 cm^3 soluție NaBr 0,1 *m*, cu $AgNO_3$ 0,1 *m*. (Pentru AgBr se ia $pK_{ps} = 12{,}28$).

1°. Să se completeze tabelul dat în continuare:

Nr. crt.	*Volumul sol.* $AgNO_3$ *0,1 m, cm*³	*p*Br	*p*Ag
1)	0		
2)	25,00		
3)	49,00		
4)	49,90		
5)	50,00		
6)	51,00		
7)	75,00		
8)	100,00		

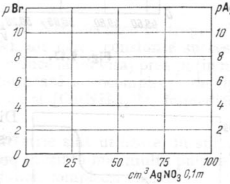


Fig. 9.16.

2° *a*) Să se reprezinte în graficul 9.16., curba de titrare obținută, în coordonate pBr-V_{AgNO_3} și pAg-V_{AgNO_3}.

b) Volumul la echivalență este:

$V_e =$ ....cm^3.

3°. Să se calculeze și să se reprezinte în graficul 9.17., curba diferențială respectivă, pentru valorile din jurul punctului de echivalență, trecute în tabelul care urmează (v. și problema 9.51.).

Nr. crt.	$V_{titrant}$, cm³	pBr	ΔV	ΔpBr	$\bar{V}$ (medie)	$\frac{\Delta pBr}{\Delta V}$
1)	49,50					
2)	49,60					
3)	49,70					
4)	49,80					
5)	49,90					
6)	50,00					
7)	50,10					
8)	50,20					
9)	50,30					
10)	50,40					
11)	50,50					

9.61. În notițele de curs, despre curbele de titrare (fig. 9.16) în cazul reacțiilor de precipitare cu $AgNO_3$, ale „bătrînului" student *Gică Ghinionescu* a apărut și figura alăturată (9.18.).

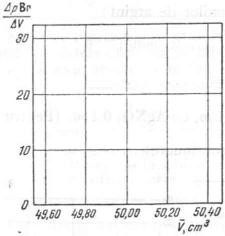


Fig. 9.17.

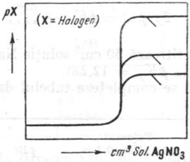


Fig. 9.18. Curbe de titrare prin reacții de precipitare cu $AgNO_3$.

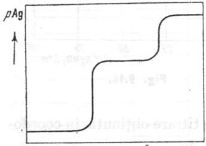


Fig. 9.19.

Din grabă, însă, *Gică* a omis notarea corespunzătoare a curbelor de titrare respective.

a) Ați putea corecta această omisiune justificînd notarea?

b) „De ce nu este figurată și curba de titrare pentru KF"? se întreba *Gică*, citindu-și notițele în preajma examenului. Ați putea lămuri această „dilemă"?

9.62. Care dintre textele de mai jos, se referă la figura 9.19., alăturată?

1) Curba de titrare a unui amestec de ioni, Cl^- și Br^-, cu $AgNO_3$;

2) Curba de titrare a unui amestec de ioni, Cl^- și I^-, cu $AgNO_3$;

3) Curba de titrare a unui amestec de ioni, Br^- și I^-, cu $AgNO_3$;
4) Curba de titrare a unui amestec de ioni, Cl^-, Br^- și I^-, cu $AgNO_3$;
5) Curba de titrare nu se referă la nici una dintre situațiile prezentate mai sus.

9.63. În figura 9.20., este reprezentată grafic, curba de titrare a unei probe de analizat, care conține un amestec de Cl^- și I^- ($K_{ps(AgCl)} = 10^{-10}$; $K_{ps(AgI)} = 10^{-16}$).

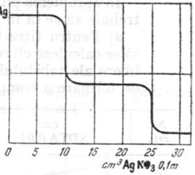


Fig. 9.20. Curba de titrare a unui amestec de halogenuri cu $AgNO_3$

a) Să se indice semnificațiile punctelor de inflexiune corespunzătoare volumelor:

1) $V_{AgNO_3} = 10\ cm^3$;
2) $V_{AgNO_3} = 25\ cm^3$.

b) Care este cantitatea de Cl^- și I^-, conținută în probă?

1) g Cl^- = ...;
2) g I^- = ...
($E_{Cl^-} = 35{,}457$; $E_{I^-} = 126{,}904$)

9.64. Nu orice reacție de complexare poate fi folosită în titrări complexometrice. Constanța de stabilitate a echilibrului de complexare:

$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

are valoarea $\beta_4 = 2 \cdot 10^{13}$.
Care dintre următoarele afirmații, explică cel mai bine, de ce Cu^{2+}, nu poate fi titrat cu o soluție de amoniac?

1) Valoarea constantei de stabilitate este mult mai mică decît valoarea cerută unei titrări complexometrice;

2) Titrările complexometrice se execută, în general, în mediu acid sau neutru, din care cauză o parte din amoniac ar fi utilizat în echilibre acido-bazice competitive;

3) Echilibrul de complexare al Cu^{2+} cu NH_3 decurge în trepte, formîndu-se o serie de complecși succesivi, ale căror constante succesive de formare au valori relativ mici, ceea ce duce la un viraj prea puțin net;

4) În soluție apoasă ionii de Cu^{2+} formează acvocomplecși, de tipul $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, colorați tot în albastru, ca și $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, împiedicînd efectuarea titrării.

9.65. Dintre reacțiile de complexare, în titrimetrie sînt utilizate, în special, cele în care ligandul este un compus care prezintă mai multe puncte de coordinare formînd, astfel, cu ionii metalici, complecși chelați.

Unul dintre cei mai importanți reactivi, folosiți în complexometrie, este acidul etilendiaminotetraacetic sau „Complexon II", iar sarea disodică a acestuia (care este solubilă în apă) notată prescurtat Na_2H_2Y, poartă numele de „Complexon III" sau EDTA.

Să se scrie structura EDTA-ului:

....

9.66. Calculul curbei de titrare complexometrică este asemănător curbelor de titrare pH-metrice, în care, în locul pH-ului se trec valorile $pM = -\lg [M]$ (S-a neglijat sarcina ionului metalic M).

Pînă în apropierea punctului de echivalență, cît și după acesta, în condițiile în care stabilitatea complexului format este deosebit de mare (cum ar fi în cazul complexonilor), concentrația la echilibru a ionilor metalici [M], se calculează în funcție de cantitatea de ligand (reactiv) adăugată.

În apropierea punctului de echivalență, cît și la punctul de echivalență, trebuie să se ia în considerație și constanta de formare a complexului.

a) Pentru titrarea a 50 cm³ soluție Ca^{2+} 0,01 *m*, cu EDTA 0,01 *m*, să se calculeze cîteva puncte ale curbei de titrare completîndu-se spațiile libere ale tabelului dat în continuare. (Se consideră constanta efectivă de formare a complexului $[CaY]^{2-}$, $K = 1{,}8 \cdot 10^{10}$).

Nr. crt.	cm³ EDTA 0,01 *m*	$[Ca^{2+}]$	*p*Ca
1)	0		
2)	20		
3)	40	0,0011	2,96
4)	49	0,0001	4,00
5)	49,9	0,00001	5,00
6)	50		
7)	50,1	$2{,}8 \cdot 10^{-8}$	7,55
8)	60		

1) Inaintea începerii titrării

Concentrația la echilibru a calciului este egală cu concentrația inițială a acestuia.

$$[Ca^{2+}] = C_{Ca^{2+}} = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots;$$
$$pCa = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots;$$

2) Inaintea punctului de echivalență

După adăugarea a 20 cm³ reactiv

$$[Ca^{2+}] = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots;$$
$$pCa = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

3) La punctul de echivalență

Concentrația la echilibru a calciului, care a fost total complexat, este dată doar de ionizarea complexului.

$$[Ca\ Y^{2-}] = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots;$$

$$K = 1{,}8 \cdot 10^{10} = \frac{\ldots\ldots\ldots\ldots}{[Ca^{2+}]^2};$$

$$[Ca^{2+}] = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots;$$
$$pCa = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

4) După punctul de echivalență

La adăugarea a 60 cm³ titrant:

$[Y^{4-}] = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots;$

$[CaY^{2-}] = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots;$

$$K = 1{,}8 \cdot 10^{10} = \frac{\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots}{[Ca^{2+}]};$$

$[Ca^{2+}] = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots;$

$pCa = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots.$

b) Cu ajutorul datelor din tabelul de la punctul *a*), să se reprezinte în graficul 9.21., curba de titrare complexometrică a Ca^{2+}.

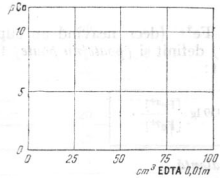


Fig. 9.21.

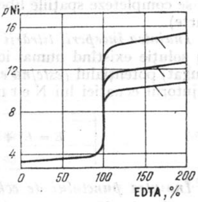


Fig. 9.22. Influența *p*H-ului asupra aspectului curbelor de titrare complexometrică a Ni² cu EDTA:
1 – *p*H = 5; *2* – *p*H = 6; *3* – *p*H = 7.

9.67. Curbele de titrare complexometrice sînt influențate de *p*H-ul soluției. Din aceste motive este necesară tamponarea probelor.

În figura 9.22., sînt indicate curbele de titrare complexometrică ale Ni^{2+}, cu EDTA, la diferite *p*H-uri. Din greșeală, însă, desenatorul a omis notarea acestora. Ați putea corecta această omisiune, în mod corespunzător cu legenda figurii?

9.68. Reacțiile redox sînt mult utilizate în titrimetrie, în special, prin titrări potențiometrice, cînd potențialul unei celule, în care are loc o reacție redox, se reprezintă grafic în funcție de volumul de titrant adăugat. Se obține astfel, o curbă de titrare asemănătoare curbelor de titrare acido-bazice.

În figura 9.23., sînt reprezentate grafic curbele de titrare ale unui reducător, cu un oxidant și invers.

Din greșeală, desenatorul a omis notarea celor două curbe de titrare.

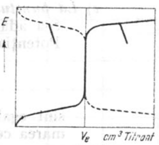


Fig. 9.23. Curbe de titrare redox:
1 – titrarea unui reducător cu un oxidant; *2* – titrarea unui oxidant cu un reducător.

Ați putea corecta această omisiune, notînd curbele astfel încît, să corespundă cu legenda figurii?

Justificați răspunsul.

9.69. Trasarea curbelor de titrare redox, teoretice, se realizează prin calcularea potențialului cu ajutorul ecuației lui N e r n s t (v. și Cap. 5. „Echilibre redox"), funcție de raportul $[Ox]/[Red]$ al cuplurilor redox conjugate, care participă la reacția redox respectivă.

Pentru aceasta, sînt necesare a fi cunoscute potențialele standard ale cuplurilor redox folosite. Cu cît diferența dintre potențialele standard, ale celor două cupluri conjugate redox, este mai mare, cu atît saltul de potențial, la echivalență, este mai *(mare/mic)*.

9.70. Se titrează 50 cm^3 soluție Fe^{2+} 0,1 *n* cu o soluție de Ce^{4+} 0,1 *n*. (Se consideră pentru Fe^{3+}/Fe^{2+}, $E° = 0{,}78$ V, iar pentru Ce^{4+}/Ce^{3+} $E° = 1{,}44$ V).

1°. Pentru cîteva puncte semnificative ale curbei de titrare, să se calculeze și să se completeze spațiile libere ale tabelului de la punctul 2° (v. mai departe).

a) Inaintea începerii titrării

În soluție existînd numai ioni Fe^{2+} (deci neavînd un cuplu redox conjugat) potențialul *(este/nu este)* definit și *(poate/nu poate)* fi calculat cu ajutorul ecuației lui N e r n s t:

$$E = E° + 0{,}059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}.$$

b) Înaintea punctului de echivalență.

1) După adăugarea a 50% Ce^{4+}.

Jumătate din cantitatea de Fe^{2+} a fost oxidată și trecută în Fe^{3+}.

Deci:

$$[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}].$$

Atunci:

$E = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots = \ldots\ldots V$

2) După adăugarea a 90% Ce^{4+}.

$$[Fe^{3+}] = 90\,\%; [Fe^{2+}] = 10\%$$

$E = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots = \ldots\ldots\ldots V$

c) La punctul de echivalență

S-a adăugat 100% Ce^{4+}.

Potențialele celor două cupluri redox, Fe^{3+}/Fe^{2+} și Ce^{4+}/Ce^{3+}:

$E = 0{,}78 + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$

$E = 1{,}44 + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$

sînt egale, deoarece sistemul se găsește în echilibru. Prin însumarea celor două ecuații se obține:

$2E = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$

Dar, la punctul de echivalență:

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}],$$

și:

$$[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}].$$

Atunci:

$E = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots = \ldots\ldots\ldots\ldots$

d) După punctul de echivalență

1) Pentru un exces de 1% Ce^{4+}:

se folosește ecuația lui Nernst pentru cuplul Ce^{4+}/Ce^{3+}:

$E = 1{,}44 + \ldots\ldots\ldots\ldots = \ldots\ldots\ldots\ldots$

2) Pentru un exces de 10% Ce^{4+}:

$E = 1{,}44 + \ldots\ldots\ldots\ldots = \ldots\ldots\ldots\ldots$

2°. Cu ajutorul datelor din tabelul dat în continuare completat cu valorile obținute la punctul 1°, să se reprezinte în graficul 9.24., curba de titrare redox a Fe^{2+} cu Ce^{4+}.

Nr. crt.	Fe^{2+}(%) *neconsumat*	Ce^{4+}(%) *adăugat*	*E*(V)
1)	100	0	
2)	90	10	0,73
3)	80	20	0,75
4)	50	50	
5)	20	80	0,82
6)	10	90	
7)	1	99	0,90
8)	0	100	
9)	0	101	
10)	0	110	
11)	0	150	1,42
12)	0	200	1,44

9.71. Se consideră semicuplurile conjugate redox:

1) $Ox_1 + ne^- \rightleftharpoons Red_1$; E_1^0;
2) $Ox_2 + me^- \rightleftharpoons Red_2$; E_2^0.

a) Să se arate că, pentru titrarea Red_1 cu Ox_2, la punctul de echivalență, potențialul sistemului redox este dat de relația:

$$E = \frac{nE_1^0 + mE_2^0}{n + m}.$$

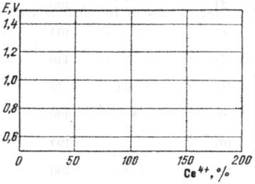


Fig. 9.24.

b) La titrarea unei săruri stanoase cu o soluție de Ce^{4+}, potențialul punctului de echivalență s-a găsit a fi 0,64 V. Cunoscîndu-se potențialul standard $E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1{,}61$, să se afle potențialul standard al semicuplului redox:

$$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$$

$E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = \ldots\ldots\ldots\ldots$V.

9.72. În figura 9.25., este reprezentată curba de titrare a 50 cm^3 soluție de Fe^{3+} 0,1 *n*, cu o soluție de Ti^{3+} 0,1 *n*.

Să se arate semnificațiile punctelor corespunzătoare la:

1) 25 cm^3 titrant;

2) 50 cm^3 titrant.

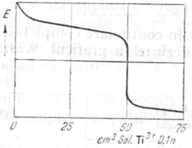


Fig. 9.25. Curba de titrare redox a Fe^{3+} cu Ti^{3+}.

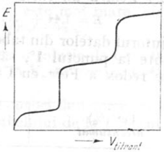


Fig. 9.26.

9.73. Care dintre afirmațiile de mai jos se referă corect la figura 9.26.?

1) Titrarea unui reducător cu un oxidant în care se transferă 2 electroni.

2) Titrarea unui amestec de doi oxidanți cu o soluție reducătoare.

3) Titrarea unui amestec de doi reducători cu o soluție oxidantă.

4) Titrarea unui amestec de trei reducători cu o soluție oxidantă.

9.74. În tabelul care urmează, sînt date valorile potențialelor, pentru diferite momente ale titrării unui amestec de Sn^{2+} și Fe^{2+}, cu o soluție de Ce^{4+}.

Nr. crt.	Ce^{4+}%	E, V
1)	10	0,12
2)	50	0,15
3)	90	0,18
4)	99	0,21
5)	100	0,53
6)	101	0,55
7)	110	0,62
8)	150	0,67
9)	190	0,73
10)	199	0,79
11)	200	0,98
12)	201	1,16
13)	210	1,22
14)	250	1,26

a) Să se reprezinte în graficul 9.27., curba de titrare respectivă.

b) Să se interpreteze această curbă, discutîndu-se punctele semnificative.

Se dau:

$$E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77\ V;$$

$$E^\circ_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0{,}15\ V.$$

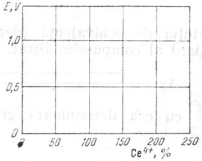


Fig. 9.27.

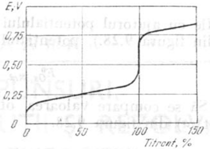


Fig. 9.28. Curba de titrare a unui reducător cu un oxidant.

9.75. Indicarea sfîrşitului titrării redox, în cazul în care aceasta nu se face potenţiometric, se realizează cu ajutorul *indicatorilor redox.*

Indicatorii redox sînt substanţe care îşi modifică proprietăţile, în funcţie de potenţialul soluţiei. Mărimea intervalului de viraj al unui indicator redox este de aproximativ

$$2 \cdot \frac{0{,}059}{z}\ \text{Volţi.}$$

Cunoscîndu-se că ochiul omenesc poate sesiza o diferenţă de culoare de aproximativ 1:10, să se arate că, mărimea intervalului de viraj al indicatorilor redox de culoare, este cea indicată mai sus.

9.76. În figura 9.28, este dată o curbă de titrare a unui reducător cu un oxidant.

Să se arate care dintre indicatorii daţi în tabelul următor, este cel mai bun a fi utilizat în titrarea de faţă.

Nr. crt.	*Indicatorul*	E^0_{Ind}, V
1)	Benzidina	+0,92
2)	*o*-Toluidina	+0,87
3)	Albastru de metilen	+0,53
4)	Indigo monosulfonat	+0,26

2°. Notîndu-se:

Red_1 — reducătorul titrat;

Ox_2 — titrantul (oxidant),

a) să se indice posibilitatea determinării grafice şi să se evalueze potenţialul standard pentru reducătorul titrat.

$$E^0_{Ox_1/Red_1} = \ldots\ldots\ldots \text{ V},$$

b) fiind date cuplurile conjugate redox:

$$Ox_1 + 2\,e^- \rightleftarrows Red_1$$
$$Ox_2 + 1\,e^- \rightleftarrows Red_2 \quad (E^0 = 1{,}15 \text{ V})$$

să se afle cu ajutorul potenţialului punctului de echivalenţă (determinat grafic din figura 9.28.), potenţialul standard al compusului titrat.

$$E^0_{Ox_1/Red_1} = \ldots\ldots\ldots\text{V}.$$

Să se compare valoarea obţinută cu cea determinată grafic (la pct. *a)*) din figura 9.28.

PARTEA A III-A

RĂSPUNSURI, SOLUȚII ȘI REZOLVĂRI ALE EXERCIȚIILOR ȘI PROBLEMELOR

RĂSPUNSURI LA CAPITOLUL 1

1.1. Chimia analitică.

1.2. — analiști;
— analiză.

1.3. *1*) calitativă;
2) cantitativă.

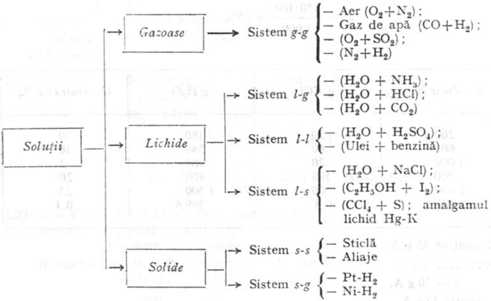
1.4. precede.

1.5. *a)* O analiză completă trebuie să includă atît analiza calitativă cît și analiza cantitativă a probei respective.
Deci răspunsul (*3*) este cel corespunzător.
b) — reacții analitice.
— reactivi analitici

1.6. — soluție.

1.7. — soluții; — agregare; — solidă; — lichidă; — gazoasă.

1.8.



1.9. — mediu de dispersie;
— fază dispersată;
— dizolvare.

1.10.

Soluția	*Tipul de soluție*	*Sistemul*	*Dizolvantul*	*Dizolvatul*
1) H_2O-H_2S	Lichidă	*l-g*	H_2O	H_2S
2) Aer (20% O_2)	Gazoasă	*g-g*	N_2	O_2
3) H_2O-C_2H_5OH (96%)	Lichidă	*l-l*	C_2H_5OH	H_2O
4) Pd-H_2	Solidă	*s-g*	Pd	H_2
5) KCl-H_2O	Lichidă	*s-l*	H_2O	KCl
6) H_2O-HNO_3(10%)	Lichidă	*l-l*	H_2O	HNO_3
7) Aliaj Cu-Zn (25%)	Solidă	*s-s*	Cu	Zn
8) Amalgam Hg-Na	Lichidă	*l-s*	Hg	Na

1.11. — saturată;
— substanță nedizolvată $\rightleftarrows$ substanță dizolvată (în soluție);
— nesaturate.

1.12. — suprasaturate;
— suprasaturare.

1.13. — solubilitate;
— ușor solubile;
— greu solubile;
— practic insolubile.

1.14. — concentrația soluției.

1.15. — procentuală: %; 10; 90.

1.16. 37 g HCl; 63 g H_2O; 8.

1.17. în 1 000 g sol. se găsesc 1 000 − 750 = 250 g NH_3
100 x

$$x = \frac{250 \cdot 100}{1\,000} = 25\%.$$

1.18.

Nr. crt.	g *soluție* KCl	g KCl	g H_2O	*Concentrația, %*
1)	200	20	180	10
2)	600	60	540	10
3)	1 000	20	980	2
4)	500	100	400	20
5)	2 000	500	1 500	25
6)	400	0,4	399,6	0,1

1.19. 100 g sol. conține 35 g A
200 x

$x = 70$ g A.

100 g sol. conțin 15 g A
600 .... y

$$y = \frac{600 \cdot 15}{100} = 90 \text{ g A}.$$

$200 + 600 = 800$ g sol. conțin $(70 + 90)$ g A

100 .... z

$$z = \frac{160 \cdot 100}{800} = 20\%.$$

1.20. *a)* $PCl_5 + 4\,H_2O = H_3PO_4 + 5\,HCl$
208,5   98   36,5

b) 208,5 g PCl_5 .... 98 g H_3PO_4 .... 5·36,5 g HCl

10,425 .... x .... y

$$x = \frac{98 \cdot 10{,}425}{208{,}5} = \frac{98}{2 \cdot 10} = 4{,}9 \text{ g } H_3PO_4;\ y = 9{,}1 \text{ g HCl}$$

Pentru aflarea cantității de soluție se poate proceda în două moduri:

Varianta I

208,5 g PCl_5 reacționează cu 4·18 g H_2O

10,425 x

$x = 3{,}6$ g H_2O consumată.

$189{,}575 - 3{,}6 = 185{,}975$ g H_2O

4,9 g H_3PO_4 + 9,1 g HCl = 14 g acizi.

$185{,}975 + 14 = 199{,}975 \simeq 200$ g soluție.

Varianta II

Soluția este formată din:

10,425 g PCl_5 + 189,575 g H_2O = 200 g

200 g soluție conțin 4,9 g H_3PO_4 .... 9,1 g HCl

100 .... x .... y

$$x = \frac{4{,}9}{2} = 2{,}45\%\ H_3PO_4;\ y = 4{,}55\%\ HCl$$

$H_3PO_4 + HCl = 7\%$.

1.21. — densității $\left(\rho = \frac{G}{V}\right)$

a) $V = \frac{G}{\rho} = \frac{45}{1{,}5} = 30\ cm^3$

b) $\rho = 1{,}5\ g/cm^3 = 1{,}5\ kg/l$;

$G = \rho \cdot V = 1{,}5 \cdot 30 = 45$ kg.

c) $V = G$.

1.22. 50 g soluție HNO_3 10% conțin 5 g HNO_3

5 g HNO_3 sînt conținute în x g sol. HNO_3 42,92%

42,92 g HNO_3 100

$$x = \frac{5 \cdot 100}{42{,}92} = 11{,}7.$$

$$V = \frac{G}{\rho} = \frac{11{,}7}{1{,}265} = 9{,}25\ cm^3\ HNO_3\ 42{,}92\%.$$

1.23. $G = V \cdot \rho = 400 \cdot 1{,}11 = 444$ g soluție HCl 22%

se notează $\begin{cases} x \text{ masa sol·HCl } 10\% \\ y \text{ masa apei adăugate} \end{cases}$

în soluția inițială și în soluția finală, cantitatea de HCl este aceeași, deci:

$$\frac{444 \cdot 22}{100} = \frac{10 \cdot x}{100}.$$

$x = 976{,}8$ g soluție HCl 10%.

$y = x - 444 = 976{,}8 - 444$.

$y = 532{,}8$ g H_2O.

1.24. $2\,NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,H_2O$

$G_{NaOH\ 10\,\%} = V \cdot \rho = 50 \cdot 1{,}115 = 55{,}75$ g ....

$$55{,}75 \text{ g NaOH } 10\% \text{ conțin } \frac{55{,}75 \cdot 10}{100} = 5{,}575 \text{ g NaOH},$$

conform reacției de neutralizare:

40 g NaOH sînt neutralizate de 49 g H_2SO_4

5,575 x

$$x = \frac{5{,}575 \cdot 49}{40} = 6{,}829 \text{ g } H_2SO_4.$$

6,829 g H_2SO_4 se vor afla în:

$$\frac{6{,}829 \cdot 100}{6} = 113{,}8 \text{ g } H_2SO_4\ 6\%$$

$$V_{H_2SO_4\ 6\%} = \frac{G}{\rho} = \frac{113{,}8}{1{,}04} = 109{,}42 \text{ cm}^3.$$

1.25. *a)* 100 g sol. conțin 0,5 g $CuSO_4$ ⎫
3 200 .... x ⎭ $x = 16$ g $CuSO_4$

250 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ .... 160 g $CuSO_4$ ...... $5 \cdot 18$ g H_2O

y 16

$$y = \frac{250 \cdot 16}{160} = 25 \text{ g } CuSO_4 \cdot 5\,H_2O;$$

$3\,200 - 25 = 3\,175$ g H_2O.

b) $30 - 25 = 5$ g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$

250 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ conțin 160 g $CuSO_4$

5 x

$$x = \frac{5 \cdot 160}{250} = 3{,}2 \text{ g } CuSO_4.$$

$\rho H_2O = 1$, atunci 495 cm³ = 495 g

(495 + 5) g sol. conțin 3,2 g $CuSO_4$

100 x

$$x = \frac{3{,}2 \cdot 100}{500} = 0{,}64\%.$$

1.26. 1°. *a)* Deoarece $\rho = 1$ g/cm³, 1 l = 1 000 cm³ = 1 000 g

1 000 g sol. HCl .... 3,65 g HCl

100 x

$x = 0{,}365$ %.

b) 100 g sol HCl 36,5% conțin 36,5 g HCl ⎫
y .... 3,65 ⎭ $y = 10$ g sol. HCl 36,5%

$$V = \frac{G}{\rho} = \frac{10 \text{ g}}{1{,}18 \text{ g/cm}^3} = 8{,}47 \text{ cm}^3.$$

c) 1 000 cm³ sol .... 3,65 g HCl

20 x

$$x = \frac{3{,}65 \cdot 20}{1\,000} = 2 \cdot 0{,}0365 \text{g HCl pur} = 0{,}073 \text{ g HCl pur}.$$

2°. *a)* $\underset{40}{NaOH} + \underset{36,5}{HCl} = NaCl + H_2O$

40 g NaOH .... 36,5 g HCl

x .... $2 \cdot 0{,}0365$

$$x = \frac{40 \cdot 2 \cdot 0{,}0365}{36{,}5} = \frac{8}{100} = 0{,}08 \text{ g NaOH}$$

b) 10 cm^3 sol. conțin 0,08 g NaOH
500 x

$$x = 4 \text{ g NaOH}.$$

Soluția concentrată va conține tot 4 g NaOH.

40 g sol − 4 g NaOH = 36 g apă.

40 g sol conțin 4 g NaOH
100 x

$$x = 10\%.$$

3°. *a)* $V = \frac{G}{\rho} = \frac{40 \text{ g}}{1,11 \text{ g/cm}^3} \simeq 36 \text{ cm}^3.$

b) Întrucît $\rho = 1$; $G = V = 500$ g.

c) $500 - 4 = 496$ g apă.

d) 500 g sol .... 4 g NaOH
100 x

$$x = \frac{4}{5} = 0,8\%.$$

1.27. − m; moli; 0,3; $0,3 \times M_{HCl}$.

1.28.

moli. l^{-1}	1	0,1	1/100	2	1/2
g HNO_3	63	$0,1 \cdot 63$	$\frac{1}{100} \cdot 63$	$2 \cdot 63$	$\frac{1}{2} \cdot 63$

1.29. *a)* La prepararea soluțiilor trebuie să se țină cont de masa moleculară a substanțelor care se cîntăresc, respectiv de numărul moleculelor de apă de cristalizare pe care le conțin unele substanțe, cum ar fi $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ a cărui masă moleculară este $M_{CuSO_4 \cdot 5H_2O} = M_{CuSO_4} + 5\,M_{H_2O} = 160 + 5 \cdot 18 = 250$.

Deci, pentru 1 litru de soluție $CuSO_4$ 1 m trebuie să se cîntărească 250 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$.

b) Dacă 250 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ corespunde la o soluție 1 m
160 x

$$x = \frac{160}{250} = 0,64\ m.$$

1.30. moli/l (sau moli·l^{-1})

200 cm^3 sol. conțin 12,6 g HNO_3
1 000 cm^3 = 1 l conțin x } $x = 63$ g HNO_3/l

$$m = \frac{g/l}{M} = 1 \text{ mol} \cdot l^{-1}.$$

1.31. $m = \frac{Q}{M}$ moli·l^{-1}.

1.32. 1 l soluție 0,1 m NHO_3 conține $0,1 \cdot 63$ g HNO_3
5 x

$$x = \frac{5 \cdot 0,1 \cdot 63}{1} = 31,5 \text{ g } HNO_3.$$

31,5 g HNO_3 se găsesc în $\frac{31,5 \cdot 100}{42,92}$ g soluție HNO_3 42,92%, adică în 73,4 g soluție.

$$V_{HNO_3\ 42,92\%} = \frac{G}{\rho} = \frac{73,4}{1,265} = 58 \text{ cm}^3.$$

1.33. 1 l sol. 2 *m* conține $2 \cdot 40$ g NaOH

5 x

$$x = 5 \cdot 2 \cdot 40 = 400 \text{ g NaOH}.$$

8 l soluție conțin 400 g NaOH

1 x

$$x = \frac{400}{8} = 50 \text{ g/l}.$$

$$m = \frac{Q}{M} = \frac{50}{40} = 1{,}25 \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

1.34.

$$m_1 \cdot V_1 = m_2 \cdot V_2$$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{V_2}{V_1}; \text{ invers proporțional}$$

1.35. *Varianta I*

1 000 cm^3 sol. 2 *m* conține $2 \cdot 98$ g H_2SO_4

150 x

$$x = \frac{150 \cdot 2 \cdot 98}{1\,000} = 3 \cdot 9{,}8 \text{ g } H_2SO_4.$$

$3 \cdot 9{,}8$ g H_2SO_4 se găsesc în 3 l sol. diluată

y 1

$$y = \frac{3 \cdot 9{,}8}{3} = 9{,}8 \text{ g } H_2SO_4/l.$$

$$m = \frac{Q}{M} = \frac{9{,}8}{98} = 0{,}1 \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

Varianta II

1 000 cm^3 sol. 2 *m* conțin 2 moli H_2SO_4

150 x

$$x = \frac{150 \cdot 2}{1\,000} = 0{,}3 \text{ moli } H_2SO_4$$

3 l sol .... 0,3 moli H_2SO_4

1 .... y

$$y = \frac{0{,}3}{3} = 0{,}1 \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

Varianta III

$$m_1 \cdot V_1 = m_2 \cdot V_2$$

$$m_2 = \frac{m_1 \cdot V_1}{V_2} = \frac{2 \cdot 150}{3\,000} = 0{,}1 \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

1.36.

Substanță	HCl	KOH	NaCl	H_3PO_4	$Ca(OH)_2$	$Al_2(SO_4)_3$
Cantitate	$2 \cdot 3{,}65$ g	1 kmol	117 kg	0,1 moli	74 g	250 kmoli
Volumul soluției	2 l	2 000 dm^3	1 000 l	10 000 cm^3	1 000 ml	25 m^3
Molaritatea soluției (m)	0,1	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{1}{100}$	1	10

1.37.
$$m_1 \cdot V_1 = m_2 \cdot V_2$$
$$m_2 = \frac{m_1 \cdot V_1}{V_2} = \frac{0,1084(500 - 41)}{500} = 0,1.$$

1.38.
$$V = \frac{G\,[g]}{\rho[g/cm^3]} = \frac{100}{1,05}\ cm^3,$$

$\frac{100}{1,05}$ cm^3 conțin 10 g HCl

1 000 cm^3 .... Q
$$Q = \frac{1\,000 \cdot 10}{100} \cdot 1,05 = 105\ g\ HCl/l.$$
$$m = \frac{Q}{M} = \frac{105}{36,5} \simeq 2,9\ moli \cdot l^{-1}.$$

1.39. 100 g soluție conține 12 g NH_3 și ocupă volumul:
$$V_1 = \frac{100}{0,95} = 105,26\ cm^3\ sol.\ NH_3\ 12\%.$$

Volumul V_2 al soluției 1 *m*, conține 12 g NH_3

1 000 cm^3 .... 17 g NH_3
$$V_2 = \frac{12 \cdot 1\,000}{17} = 705,8\ cm^3\ sol.\ NH_3\ 1\ m\ \text{(obținuți din 105,26 } cm^3 \text{ sol. } NH_3\ 12\%)$$
$$705,8 - 105,26 = 600,54\ cm^3\quad \text{apă.}$$

Pentru 1 l sol. 1*m*:

705,8 cm^3 sol. 1 m conțin 105,26 cm^3 sol. NH_3 12% și 600,54 cm^3 apă

1 000 .... x .... y

$\}$ $x = 149,13\ cm^3\ NH_3\ 12\%$; $y = 850,87\ cm^3$ apă

1.40. $\frac{100}{\rho}$ cm^3 .... *ag*

1 000 .... Q

$$\Big\}\ Q = \frac{1\,000 \cdot a}{100} \cdot \rho$$
$$Q = 10 \cdot a \cdot \rho\ g/l,$$
$$m = \frac{Q}{M} = \frac{10 \cdot a \cdot \rho}{M}\ moli \cdot l^{-1}.$$

1.41. 1 000 ml HCl $\frac{1}{2}$ *m* conține $\frac{1}{2} \cdot 36,5$ g HCl

50 x
$$x = \frac{50 \cdot 36,5}{2 \cdot 1\,000} = 0,91\ g\ HCl.$$

100 g soluție .... 13 g HCl

y .... 0,91 g HCl
$$y = \frac{0,91 \cdot 100}{13} = 7\ g\ sol.\ HCl\ 13\%$$
$$V = \frac{G}{\rho} = \frac{7}{1,065} = 6,57\ cm^3\ HCl\ 13\%.$$

1.42. 1°. *a)* $\frac{100}{1,19}$ cm^3 sol. conțin 20 g KOH

1 000 .... Q
$$Q = \frac{1000 \cdot 20}{100} \cdot 1,19 = 2 \cdot 119 = 238\ g\ KOH/l.$$
$$m = \frac{Q}{M} = \frac{238}{56} = 4,25\ moli \cdot l^{-1};$$

b) $\frac{100}{1,18}$ cm³ sol .... 25 g H_2SO_4

1 000 .... Q

$$Q = \frac{1\,000 \cdot 25}{100} \cdot 1,18 = 295 \text{ g } H_2SO_4/l,$$

$$m = \frac{Q}{M} = \frac{295}{98} \simeq 3 \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

2°. *a)* $2\ KOH + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\ H_2O$

100 g sol. KOH .... 20 g KOH
1 400 .... x } $x = 280$ g KOH

100 g sol. H_2SO_4 .... 25 g H_2SO_4
784 .... y } $y = 196$ g H_2SO_4

$$\frac{280}{56} = 5 \text{ moli KOH},$$

$$\frac{196}{98} = 2 \text{ moli } H_2SO_4.$$

Din reacție: 1 mol H_2SO_4 reacționează cu 2 moli KOH

2 x

$$x = 4 \text{ moli KOH}$$

Deci în soluție rămîne 1 mol KOH nereacționat care va imprima soluției un caracter *bazic*.

b) Din reacția de la pct. *a)* rezultă că din 4 moli KOH în soluție se formează și 2 moli K_2SO_4.

($M_{K_2SO_4} = 174,3$)

Atunci: $2 \cdot 174,3$ g K_2SO_4 se găsesc în (1 400 + 784) g sol.

x 100

$$x = \frac{2 \cdot 174,3 \cdot 100}{2\,184} \simeq 16\%.$$

c) $$V = \frac{G}{\rho} = \frac{1\,400}{1,19} = 1\,176,5 \text{ cm}^3 \text{ sol. KOH};$$

$$V = \frac{G}{\rho} = \frac{784}{1,18} = 664,4 \text{ cm}^3 \text{ sol. } H_2SO_4.$$

(1176,5 + 664,4) cm³ sol. conțin 2 moli K_2SO_4

1 000 cm³ x

$$x = \frac{2 \cdot 1\,000}{1\,840,9} = 1,08 \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

3°. *a)* În soluție se găsește:

1 mol KOH = 56 g

(1 400 + 784) g sol. conțin 56 g KOH

100 x

$$x = \frac{100 \cdot 56}{2\,184} = 2,56\%.$$

b) (1 176,5 + 664,4) cm³ sol. conțin 1 mol KOH

1 000 x

$$x = \frac{1\,000}{1\,840,9} = 0,54 \text{ moli} \cdot l^{-1},$$

c) Din reacția de la pct. 2°. *a)* rezultă că pentru neutralizarea unui mol de KOH sînt necesari $\frac{1}{2}$ moli H_2SO_4.

$$0,1 = \frac{1}{10} \text{ moli } H_2SO_4 \text{ se găsesc în 1 l sol.}$$

$$\frac{1}{2} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots x$$

$$x = \frac{10}{2} = 5 \text{ l sol. } H_2SO_4 \; 0,1 \; m.$$

d) Din reacția de la pct. 2°. *a)* rezultă că la 1 mol KOH corespund $\frac{1}{2}$ moli K_2SO_4, care trebuie adăugați la cei 2 moli K_2SO_4 formați inițial (v. pct. 2°. *b*).

Deci:

$$(1\,176,5 + 664,4 + 5\,000) \text{ cm}^3 \text{ sol. conțin } 2,5 \text{ moli } K_2SO_4$$

$$1\,000 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots x$$

$$x = \frac{1\,000 \cdot 2,5}{6\,840,9} \simeq 0,37 \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

1.43. molală;

$2 \times M_{NaI}$;

2 molală.

1.44. Pentru prepararea unei soluții 1 molale de KOH:

$$\text{în } 1\,000 \text{ g apă se dizolvă } 56 \text{ g KOH}$$

$$x \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 5,6$$

$$x = 100 \text{ g } H_2O.$$

$$100 + 5,6 = 105,6 \text{ g soluție.}$$

1.45. $2 \text{ moli NaOH} = 2 \cdot 40 = 80 \text{ g}$

80 g NaOH sînt dizolvate în 1 000 g apă însumînd 1 080 g sol

$$x \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots y \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 250 \text{ g}$$

$$x = \frac{250 \cdot 80}{1\,080} = 18,52 \text{ g NaOH},$$

$$y = \frac{250 \cdot 1\,000}{1\,080} = 231,48 \text{ g apă.}$$

(sau: $y = 250 - 18,52 = 231,48$ g apă).

1.46. $G = V \cdot \rho = 200 \cdot 0,8 = 160$ g alcool

$$160 + 17,8 = 177,8 \text{ g tinctură} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 17,8 \text{ g } I_2$$

$$100 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots x$$

$$x = \frac{100 \cdot 17,8}{177,8} \simeq 10\%.$$

Știind că $M_{I_2} = 254$, se calculează concentrația molală:

$$\frac{17,8}{254} \text{ moli } I_2 \text{ se dizolvă în } 160 \text{ g alcool}$$

$$y \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 1\,000$$

$$y = \frac{1\,000 \cdot \frac{17,8}{254}}{160} = 0,44 \text{ moli}/1\,000 \text{ g dizolvant.}$$

1.47. *a)* solubilitate;

Compus	Temperatura °C				
	0	20	40	60	80
g $NaCl$/100 g apă	35,7	36	36,6	37,3	38,4
g KNO_3/100 g apă	13,3	31,6	63,9	110	16,9
g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$/100 g apă	14,3	20,7	28,5	40	55

b) v. figura R-1.1.

c) 0°C : $KNO_3 < CuSO_4 \cdot 5\,H_2O < NaCl$

20°C : $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O < KNO_3 < NaCl$

40°C : $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O < NaCl < KNO_3$

60°C : $NaCl < CuSO_4 \cdot 5\,H_2O < KNO_3$

80°C : $NaCl < CuSO_4 \cdot 5\,H_2O < KNO_3$

1.48. $E_{(1)} = \frac{M_{H_3PO_4}}{1}$; $E_{(2)} = \frac{M_{H_3PO_4}}{2}$

unu; doi.

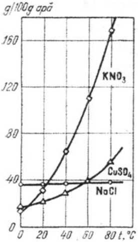


Fig. R-1.1. Influența temperaturii asupra solubilității în apă a unor săruri.

1.49. *a)* $E_{Ca(OH)_2} = \frac{M_{Ca(OH)_2}}{2}$; doi.

b) $E_{Fe_2(SO_4)_3} = \frac{M_{Fe_2(SO_4)_3}}{2 \cdot 3}$; $E_{K_2HPO_4} = \frac{M_{K_2HPO_4}}{2 \cdot 1 + 1 \cdot 1}$.

1.50. $E_{FeSO_4} = \frac{M_{FeSO_4}}{1}$

$E_{K_2CrO_4} = \frac{M_{K_2CrO_4}}{3}$

1.51. — normală; valară;

$0{,}1$; $0{,}1 \times E_{HCl} = 0{,}1 \times \frac{M_{HCl}}{1} = 0{,}1 \times 36{,}5 = 3{,}65$ g

$0{,}1 \times E_{H_2SO_4} = 0{,}1 \times \frac{M_{H_2SO_4}}{2} = 0{,}1 \times \frac{98}{2} = 4{,}9$ g

1.52. — echivalenți — gram (vali.)
— echivalenți — gram. l^{-1} (vali.l^{-1})

1.53. $n = \frac{Q}{E}$; $n = \frac{rQ}{M}$

1.54.

Normalitate (n)	0,01	1/10	1/2	1	2
g HCl	$0{,}01 \cdot 36{,}5$	$\frac{36{,}5}{10}$	$\frac{36{,}5}{2}$	36,5	$2 \cdot 36{,}5$

1.55. 250 cm^3 sol. conțin 6,625 g Na_2CO_3

1 000 x

$$x = \frac{6,625 \cdot 1\,000}{250} = 26,5 \text{ g}.$$

$$E_{Na_2CO_3} = \frac{106}{2} = 53; \text{ deci } \frac{26,5}{53} = 0,5$$

Soluția are concentrația 0,5 *n*.

1.56.

Substanță	HCl	KOH	NaCl	H_3PO_4	$Ca(OH)_2$	$Al_2(SO_4)_3$
Cantitate	2·3,65 g	1 kmol	117 kg	0,1 moli	74 g	$\frac{250}{6}$ kmoli
Volumul soluției	2 l	2 000 dm^3	1 000 l	30 000 cm^3	1 000 ml	25 m^3
Normalitatea soluției (*n*)	0,1	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{1}{100}$	2	10

1.57. Se notează:

V = cm^3 din fiecare soluție

x_1 = cm^3 apă adăugată primei soluții

x_2 = cm^3 apă adăugată celei de a doua soluții.

Atunci:

$$\frac{(V + x_1) \cdot \frac{1}{2}}{1\,000} = V \cdot \frac{1}{1\,000} \text{ (pentru prima soluție)}$$

și:

$$\frac{(V + x_2) \cdot \frac{1}{2}}{1\,000} = V \cdot \frac{1,25}{1\,000} \text{ (pentru a doua soluție)}$$

De unde:

$x_1 = V$ și $x_2 = 1,5$ V, iar raportul lor:

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{1}{1,5}$$

1.58. *a)* $E_{KMnO_4} = \frac{158}{5}$

0,5 l sol. conțin 1,58 g $KMnO_4$

1 x

$$x = \frac{1,58}{0,5} = 3,16 \text{ g } KMnO_4/l$$

$$n = \frac{3,16}{\frac{158}{5}} = \frac{5 \cdot 3,16}{158} = \frac{15,8}{158} = 0,1 \text{ vali.l}^{-1}$$

b) $E_{KMnO_4} = \frac{158}{3}$

$$n = \frac{3 \cdot 3,16}{158} = 0,06 \text{ vali.l}^{-1}$$

c) $E_{KMnO_4} = \frac{158}{1}$; $n = \frac{3,16}{158} = 0,02$ vali.l^{-1}.

1.59. n_1 corespunde la V_2

n_2 .... V_1

deci: $n_1 \cdot V_1 = n_2 \cdot V_2$ sau $\frac{n_1}{n_2} = \frac{V_2}{V_1}$.

— invers proporţionale.

1.60. a) $\frac{n_1}{n_2} = \frac{V_2}{V_1}$; $\frac{n_1}{0,1} = \frac{25}{20}$; $n_1 = \frac{25 \cdot 0,1}{20}$

$n_1 = 0,125$.

b) La 20 cm^3 trebuie să se adauge $25 - 20 = 5$ cm^3 apă

500 x

$$x = \frac{500 \cdot 5}{20} = 125 \text{ cm}^3 \text{ apă}$$

$500 + 125 = 625$ cm^3 soluţie.

1.61. a) $G_{H_2SO_4\ 6n} = V \cdot \rho = 1\,500 \cdot 1,174 = 1\,761$ g

$G_{soluţie\ finală} = 1\,761 + 4\,294 = 6\,055$ g

1 000 cm^3 H_2SO_4 6n conţin $6 \cdot \frac{98}{2}$ g H_2SO_4

1 500 x

$x = 441$ g H_2SO_4

$\frac{441}{98} = 4,5$ moli H_2SO_4

$$V_{NaOH\,2m} = \frac{G}{\rho} = \frac{4\,294}{1,0735} = 4\,000 \text{ cm}^3.$$

1 000 cm^3 sol. NaOH 2 m conţin 2 moli NaOH

4 000 x

$x = 8$ moli NaOH

$8 \cdot 40 = 320$ g NaOH

$2\,NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,H_2O$.

2 moli NaOH .... 1 mol H_2SO_4 .... 1 mol Na_2SO_4

8 moli .... 4 moli .... 4 moli

deci, după neutralizare soluţia conţine 4 moli Na_2SO_4 şi $4,5 - 4 = 0,5$ moli H_2SO_4 (nereacţionat).

6 055 g sol. conţin $4 \cdot 142$ g Na_2SO_4 şi $0,5 \cdot 98$ g H_2SO_4

100 .... x .... y

$x = 9,38\ \%\ Na_2SO_4$,

$y = 0,81\%\ H_2SO_4$.

b) acid, deoarece conţine H_2SO_4 în exces.

1.62. a) $n_1V_1 = n_2V_2$

$0,1 \cdot 25 = n_2 \cdot 20$; $n_2 = 0,125$

deci, soluţie diluată de $FeSO_4$ 0,125 n

b) 1 000 cm^3 sol. conține $0,125 \cdot 152$ g $FeSO_4$

400 x

$$x = \frac{0,125 \cdot 152 \cdot 400}{1\,000} = 0,05 \cdot 152 \text{ g } FeSO_4.$$

152 g $FeSO_4$ conțin 56 g Fe

$0,05 \cdot 152$ .... y

$$y = 0,05 \cdot 56 = 2,8 \text{ g Fe}.$$

2,88 g fier tehnic conțin 2,8 g Fe

100 .... z

$$z = \frac{2,8 \cdot 100}{2,88} = 97,22\% \text{ Fe}.$$

1.63. În cazul reactivilor redox este importantă capacitatea de oxidare a acestora. Deci prețul pe echivalentul de substanță oxidantă dă o imagine clară asupra economicității reactivilor redox. În cazul $K_2Cr_2O_7$ și $KMnO_4$ în mediu acid avem:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- \rightleftarrows 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$$

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

$$E_{K_2Cr_2O_7} = \frac{M_{K_2Cr_2O_7}}{6} = \frac{294}{6} = 49.$$

$$E_{KMnO_4} = \frac{M_{KMnO_4}}{5} = 31,6$$

Atunci:

1 000 g $K_2Cr_2O_7$ costă 290 lei

49 g x

$$x = \frac{290 \cdot 49}{1\,000} = 14,20 \text{ lei/Eq-g}.$$

1 000 g $KMnO_4$ costă 370 lei

31,6 g .... y

$$y = \frac{370 \cdot 31,6}{1\,000} = 11,70 \text{ lei/Eq-g}.$$

Deci folosindu-se $KMnO_4$ se vor putea efectua un același număr de analize ca și în cazul $K_2Cr_2O_7$, dar la un preț mai scăzut.

1.64.

$$V = \frac{G(g)}{\rho(g/cm^3)} = \frac{100}{1,14} \text{ cm}^3$$

$\frac{100}{1,14}$ cm^3 soluție conțin 20 g H_2SO_4

1 000 .... Q

$$Q = \frac{1\,000 \cdot 20}{100} \cdot 1,14 = 228 \text{ g } H_2SO_4/l$$

$$n = \frac{Q}{E} = \frac{Q}{M/r}$$

$$M_{H_2SO_4} = 98; \quad r = 2$$

$$n = \frac{228}{98} \cdot 2 = 4,65 \text{ vali/l}.$$

1.65. *a)* $\frac{100}{1,07}$ cm³ conțin 10 g H_2SO_4

1 000 .... Q

$$Q = \frac{1\,000 \cdot 10}{100} \cdot 1,07 = 107 \text{ g } H_2SO_4/l.$$

$$n = \frac{Q}{E_{H_2SO_4}} = \frac{107}{49} = 2,18 \text{ vali.l}^{-1}.$$

b) 1 000 cm³ sol. 10% conțin 107 g H_2SO_4

3 x

$$x = \frac{3 \cdot 107}{1\,000} = 0,321 \text{ g } H_2SO_4.$$

50 cm³ sol. diluată conțin 0,321 g H_2SO_4

1 000 x

$$x = \frac{1\,000 \cdot 0,321}{50} = 6,42 \text{ g } H_2SO_4/l,$$

$$n = \frac{6,42}{49} = 0,131 \text{ vali.l}^{-1}.$$

1.66. $\frac{100}{\rho}$ cm³ .... ag

1 000 .... Q

$$Q = \frac{1\,000 \cdot a}{100} \cdot \rho, \quad Q = (10 \cdot a \cdot \rho) g/l.$$

$$n = \frac{10 \cdot a \cdot \rho}{E} \text{ vali.l}^{-1},$$

$$n = \frac{10 \cdot a \cdot \rho \cdot r}{M} \text{ vali.l}^{-1}.$$

1.67.

$$\left.\begin{array}{l} m = \dfrac{Q}{M}; \quad Q = m \cdot M \\ n = \dfrac{Q}{E}; \quad Q = n \cdot E \end{array}\right\} m \cdot M = n \cdot E = n\frac{M}{r}; \quad n = r \cdot m$$

1.68. 2 l soluție conțin 19,6 g H_3PO_4

1 .... Q

$$Q = \frac{19,6}{2} = 9,8 \text{ g } H_3PO_4/l,$$

$$m = \frac{Q}{M} = \frac{9,8}{98} = 0,1 \text{ moli. l}^{-1},$$

$$n = \frac{Q}{E} = \frac{9,8}{98} \cdot 3 = \frac{3}{10} = 0,3 \text{ vali.l}^{-1},$$

sau $n = r \cdot m = 3 \cdot 0,1 = 0,3$ vali.l⁻¹.

1.69. 1°. $BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + 2\,HCl$
(208, 98, 233)

a) 233 g $BaSO_4$ .... 208 g $BaCl_2$

0,1165 x

$$x = \frac{0,1165 \cdot 208}{233} = 0,104 \text{ g } BaCl_2.$$

b) 1 000 cm³ sol. conține $0,02 \cdot \frac{208}{2}$ g $BaCl_2$

x 0,104

$$x = \frac{0,104 \cdot 1\,000 \cdot 2}{0,02 \cdot 208} = 50 \text{ cm}^3 \text{ sol. } BaCl_2 \text{ } 0,02 \text{ } n.$$

2°. *a)* $n_1V_1 = n_2V_2$; $n_1 \cdot 5 = 50 \cdot 0{,}02$

$$n_1 = 0{,}2.$$

b) $n = \frac{Q}{M} \cdot 2$; $m = \frac{Q}{M}$ de unde:

$$m = \frac{n}{2} = 0{,}1.$$

3°. *a)* 1 000 cm³ sol. H_2SO_4 conțin 0,1·98 g H_2SO_4

200 x

$$x = \frac{9{,}8 \cdot 200}{1\,000} = 1{,}96 \text{ g } H_2SO_4/200 \text{ cm}^3.$$

1,96 g H_2SO_4 se găsesc în 3,92 g sol.

x 100

$$x = \frac{100 \cdot 1{,}96}{3{,}92} = 50\%.$$

b) $V = \frac{G}{\rho} = \frac{3{,}92}{1{,}4} = 2{,}8$ cm³ sol. H_2SO_4 50%.

c) $n = \frac{10 \cdot a \cdot \rho \cdot r}{M} = \frac{10 \cdot 50 \cdot 1{,}4 \cdot 2}{98} = \frac{1\,400}{98} = 14{,}2$ vali.l^{-1}.

d) $m = \frac{n}{2} = \frac{14{,}2}{2} = 7{,}1$ moli. l^{-1}.

1.70. 1°. *a)* $E_{KMnO_4} = \frac{M_{KMnO_4}}{5} = \frac{158}{5}$ g

1 000 cm³ soluție conține $0{,}5 \cdot \frac{158}{5}$

100 x

$$x = \frac{100 \cdot 158}{1\,000 \cdot 2 \cdot 5} = 1{,}58 \text{ g } KMnO_4.$$

b) În 10 cm³ soluție se găsesc 2,28 g H_2SO_4

Dar $\rho = \frac{G}{V}$; $G = 10 \cdot 1{,}14 = 11{,}4$ g soluție, atunci

11,4 g soluție conțin 2,28 g H_2SO_4

100 x

$$x = \frac{100 \cdot 2{,}28}{11{,}4} = 20\%.$$

2,28 g H_2SO_4 corespund la 11,4−2,28 g dizolvant

x 1 000

$$x = \frac{1\,000 \cdot 2{,}28}{9{,}12} = \frac{1\,000}{4} = 250 \text{ g } H_2SO_4/1 \text{ kg dizolvant},$$

sau: 20 g H_2SO_4 .... 100−20 = 80 g dizolvant

x 1000

$$x = \frac{1\,000 \cdot 20}{80} = 250 \text{ g } H_2SO_4/1 \text{ kg dizolvant}.$$

Molalitatea se află astfel:

$$\frac{250}{98} = 2{,}551 \text{ moli/kg dizolvant}.$$

c) În această reacție $Fe^{2+} \xrightarrow{-1e} Fe^{3+}$, deci $E_{Fe} = \frac{56}{1}$

1 000 cm³ sol. $KMnO_4$ 0,5 n corespund la 0,5·56 g Fe
11,12 x

$$x = \frac{11,12 \cdot 0,5 \cdot 56}{1\,000} = 0,3114 \text{ g Fe}.$$

d) 50 cm³ sol. conțin 0,3114 g Fe
250 x

$$x = \frac{0,3114 \cdot 250}{50} = 1,559 \text{ g Fe}.$$

În 1,6410 g fier tehnic .... (1,6410 − 1,5590) g impurități
100 x

$$x = \frac{100 \cdot 0,082}{1,641} = 5\% \text{ impurități}.$$

2°. $H_2SO_4 + BaCl_2 \longrightarrow BaSO_4 + 2\,HCl$
 208 233

a) 1,165 g $BaSO_4 = \frac{1,165}{233} = 0,5 \cdot 10^{-2}$ moli

la 20 cm³ soluție corespund $0,5 \cdot 10^{-2}$ moli
250 x

$$x = \frac{250 \cdot 0,005}{20} = 0,0625 \text{ moli } BaSO_4.$$

b) 1 mol $BaSO_4$ corespunde la 1 mol $BaCl_2$.
Deci în 12,5 cm³ soluție se găsesc $0,5 \cdot 10^{-2}$ moli $BaCl_2$
1 000 x

$$x = \frac{1\,000 \cdot 0,5}{12,5 \cdot 100} = \frac{100}{250} = 0,4 \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

c) 1 l soluție $BaCl_2$ 0,4 m conține 0,4·208 g $BaCl_2$ = 83,2 g $BaCl_2$

244 g $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ conțin 208 g $BaCl_2$
x .... 0,4·208

$$x = 244 \cdot 0,4 = 97,6 \text{ g } BaCl_2 \cdot 2\,H_2O.$$

d) 1 mol $BaSO_4$ corespunde la 1 mol H_2SO_4.
Deci în balon (250 cm³ sol.) se găsesc 0,0625 moli H_2SO_4 = 0,0625 · 98 = = 6,125 gH_2SO_4.

$Fe + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2$
56 98

56 g Fe reacționează cu 98 g H_2SO_4
1,559 g x

$$x = \frac{98 \cdot 1,559}{56} = 2,728 \text{ g } H_2SO_4.$$

e) 2,728 g H_2SO_4 pentru dizolvarea fierului + 6,125 g H_2SO_4 în exces = 8,853 g H_2SO_4

8,853 g H_2SO_4 se găsesc în 73,77 g soluție
x 100

$$x = \frac{8,853 \cdot 100}{73,77} = 12\%.$$

$$V = \frac{G}{\rho} = \frac{73,77}{1,08} \simeq 68,3 \text{ cm}^3.$$

$f)\quad m = \frac{10 \cdot a \cdot \rho}{M} = \frac{10 \cdot 12 \cdot 1{,}08}{98} = 1{,}32\ \text{moli.l}^{-1}.$

$n = r \cdot m = 2 \cdot 1{,}32 = 2{,}64\ \text{vali} \cdot \text{l}^{-1}.$

1.71. — reacții ireversibile;
— totale.

1.72. 100:

$\longrightarrow$;

$r\text{R} \longrightarrow p\text{P}.$

1.73.

1) precipitat: $BaCl_2 + Na_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4\downarrow + 2\,NaCl$
2) gaz: $CaCO_3 + 2\,HCl \longrightarrow CO_2\uparrow + CaCl_2 + H_2O$
3) compus puțin ionizabil: $NaOH + HNO_3 \longrightarrow NaNO_3 + H_2O.$

1.74. — reversibilă (sau parțială)
— echilibru chimic.

1.75. (1) $r\text{R} \xrightarrow{(1)} p\text{P}$
stînga; dreapta; directă.
(2) $p\text{P} \xrightarrow{(2)} r\text{R}$
dreapta; stînga; inversă.

1.76. — egală; v.Fig.R-1.2.

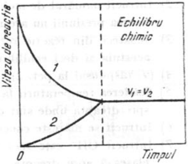


Fig. R-1.2. Stabilirea echilibrului chimic în cazul reacțiilor reversibile:
1 — reacția directă.
2 — reacția inversă.

1.77. $v_1 = k_1\,[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b$
$v_2 = k_2\,[\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d$
nu încetează; dinamic; $v_1 = v_2$

1.78. $v_1 = k_1\,[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b$;
$v_2 = k_2\,[\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d$;
$k_1\,[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b = k_2\,[\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d$

$$\frac{k_1}{k_2} = K = \frac{[\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b}.$$

— acțiunii maselor;
— constanta de echilibru.

1.79. rezultă din reacție (produși de reacție)
intră în reacție (reactanți).

1.80. — caracteristică;
— concentrație;
— temperatura;
— mediul.

1.81. [ ]

$$K = \frac{[\text{HI}][\text{HI}]}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}.$$

— molilor.

1.82. — heterogene

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^4}{[\text{H}_2]^4}.$$

1.83. 1) $K = \frac{[SO_3][NO]}{[SO_2][NO_2]}$.

2) $K = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$.

3) $K = [CO_2]$.

1.84. a) Echilibrul poate fi deplasat spre dreapta, prin fixarea într-un mod sau altul a ionilor de hidrogen rezultați. Acest lucru poate fi realizat, de exemplu, prin adăugare de acetat de sodiu cînd:

$$CH_3COO^- + H^+ \rightleftarrows CH_3COOH$$

Acidul acetic fiind un acid puțin ionizat fixează ionii de hidrogen deplasînd echilibrul către formarea tartratului acid de potasiu.

b) Prin mărirea acidității soluției, deci a ionilor H^+, echilibrul se deplasează către stînga producînd dizolvarea tartratului acid de potasiu.

1.85. 1) Sub influența SO_2 se deplasează echilibrul către dreapta.

2) Întrucît numărul de moli al reactanților este egal cu cel al produșilor de reacție, modificarea presiunii nu are nici un efect asupra echilibrului.

3) Deoarece din reacție rezultă un gaz, creșterea temperaturii favorizează degajarea acestuia și deci echilibrul se deplasează către dreapta.

4) (v. răspunsul la pct. 2).

5) Scăderea temperaturii favorizează reacția în sensul micșorării volumului de gaze, deci spre dreapta unde sînt doar 2 moli, față de 4 cît sînt în stînga.

6) Întrucît se mărește concentrația în OH^-, echilibrul se deplasează către stînga.

7) Întrucît OH^- este scos din sistem ($HCl + OH^- \longrightarrow H_2O + Cl^-$), echilibrul se deplasează spre dreapta.

8) Întrucît Ag^+ este scos din sistem ($Ag^+ + 2\,NH_3 \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+$), echilibrul se deplasează către stînga dizolvîndu-se AgCl.

1.86. a) Adăugarea de HCl:

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

mărește concentrația ionilor hidroniu H_3O^+.

b) NH_4Cl este un electrolit tare total disociat:

$$NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

Mărirea concentrației ionilor NH_4^+ duce la deplasarea echilibrului spre stînga, deci H_3O^+ crește.

c) KOH este o bază tare, total disociată:

$$KOH \longrightarrow K^+ + OH^-$$

care va consuma H_3O^+:

$$OH^- + H_3O^+ \longrightarrow 2\,H_2O$$

d) NaCl este o sare complet disociată, dar Cl^- și Na^+ provin de la acid și bază tare, deci prezintă un caracter slab bazic și respectiv slab acid; deci nu vor avea practic nici un efect asupra echilibrului dat.

e) Adăugarea de H_2O deplasează echilibrul către stînga, deci spre creșterea concentrației ionilor H_3O^+.

1.87. 1) Prin adăugarea de Ag^+ sau Cl^- echilibrul se deplasează către formarea de noi cantități de AgCl.

2) Prin scoaterea din sistem a Ag^+ sau Cl^- echilibrul se deplasează către stînga.
Ex. $Ag^+ + 2\,S_2O_3^{2-} \rightleftarrows [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$

3) Prin scoaterea din sistem a H_3O^+ sau CrO_4^{2-} echilibrul se deplasează către dreapta.
Ex. $H_3O^+ + CH_3COO^- \rightleftarrows CH_3COOH + H_2O$
$CrO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightleftarrows BaCrO_4\downarrow$

4) Prin neutralizarea NH_3 echilibrul se deplasează către stînga:

$$NH_3 + H_3O^+ \rightleftarrows NH_4^+$$

5) Prin acidularea soluției se neutralizează OH^-, iar echilibrul se deplasează către stînga:

$$OH^- + H_3O^+ \rightleftarrows 2\,H_2O$$

1.88. — curentul electric; electroliți; neelectroliți; organici.

1.89. — ionilor; cationi; anioni.

1.90. — pozitive; negative.

1.91. — neutri; egală; sarcinilor electrice; anionilor.

— Sarcinile ionilor Na^+ sînt egale cu sarcinile ionilor Cl^-. De asemenea, sarcinile celor doi ioni Na^+ sînt egale cu cele două sarcini negative ale ionului SO_4^{2-}. Deci, acești compuși sînt neutri din punct de vedere electric.

1.92. *1)* binari; *2)* ternari; *3)* cuaternari.

1.93.

Electroliți		
binari	*ternari*	*cuaternari*
$Na^+\ Cl^-$	$Ca^{2+}\ 2\,Cl^-$	$Fe^{3+}\ 3\,NO_3^-$
$Cu^{2+}\ SO_4^{2-}$	$2\,K^+\ SO_4^{2-}$	$3\,H^+\ PO_4^{3-}$
$Fe^{2+}\ SO_4^{2-}$	$2\,NH_4^+\ S^{2-}$	$3\,K^+\ [Fe(CN)_6]^{3-}$
$Zn^{2+}\ CO_3^{2-}$	$Hg_2^{2+}\ 2\,Cl^-$	

1.94. — ionilor;

1) Electroliți tari.

2) Electroliți slabi.

1.95.

Electroliți tari	*Electroliți slabi*
KNO_3	HCN
$ZnCl_2$	H_2CO_3
HBr	H_2S
$NaOH$	$Hg_2(NO_3)_2$
$AgNO_3$	NH_3

1.96. — intermediari; legăturilor.

1.97. — disociere; ionilor; ionizare.

1.98. *a)* În cazul compușilor ionici nu se formează legături de doi electroni. Acești compuși nu constituie deci „molecule" propriu-zise; sînt formați din perechi de ioni chiar și în stare solidă. Utilizarea termenului de „ionizare", în cazul acestor compuși care se găsesc totdeauna numai sub formă de ioni, este deci lipsită de sens.

b) ionizați; tari.

1.99. *1)* și *2)*;

$$Na^+ = OH^- = NaOH = 1{,}5\cdot 10^{-3} \text{ moli.}$$

1.100. — atrase; semn contrar; atracției; desfacerea (disocierea).
— ioni; ionizarea; hidratarea.

a) Fig. R-1.3.

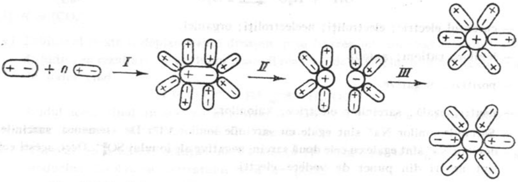


Fig. R-1.3. Schema ionizării moleculelor polare în soluție apoasă.

b) Substanțele nepolare nu se ionizează deci nu sînt electroliți.

1.101. — apă; solvent.

1) Prin dizolvarea NaCl în apă nu are loc ionizarea (NaCl se găsește sub formă de ioni și în stare cristalină) ci *asocierea* moleculelor apei la ionii Na^+ și Cl^-, cu polul de semn contrar sarcinii ionului. Se produce deci hidratarea ionilor, conform reacției:

$$Na^+Cl^- + n\,H_2O \rightarrow Na^+ \cdot pH_2O + Cl^- \cdot qH_2O$$

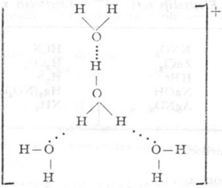
în care $n = p + q$.

(Întrucît numărul moleculelor de apă p și q, de cele mai multe ori, nu se cunoaște, în scrierea obișnuită a reacțiilor chimice se notează numai ionii simpli).

2) Dizolvarea în apă a HCl duce la o ionizare propriu-zisă conform reacțiilor succesive:

$$H-\ddot{O}(H): + H-Cl \rightleftharpoons H-\ddot{O}(H): \,.....\, H-Cl \rightleftharpoons \left[H-\ddot{O}(H)-H \,.....\, Cl\right] \rightleftharpoons \left[H-\ddot{O}(H)-H\right]^+ + Cl^-$$

De fapt, ionul de hidroniu se poate hidrata în continuare, prin intermediul unor punți de hidrogen formînd ionul hidratat $H_3O^+ \cdot 3\,H_2O$, de tipul:



iar Cl^- formînd $Cl^- \cdot q\ H_2O$.

3) Molecula $KHSO_4$ fiind o sare se găsește sub forma $K^+HSO_4^-$, iar în prima fază are loc hidratarea ionului K^+ sub forma $K^+ \cdot p\ H_2O$.

În prezența apei ionul HSO_4^- se ionizează conform reacției:

$$HSO_4^- \longrightarrow H^+ + SO_4^{2-}$$

Apoi:

$$H^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+$$

(sau $H_3O^+ \cdot 3\ H_2O$, ca la punctul 2), iar SO_4^{2-} se hidratează sub forma $SO_4^{2-} \cdot q\ H_2O$.

1.102. *a)* *1)* În cazul compusului ionic $Ca(OH)_2$ „polaritatea" între Ca și OH este maximă deci:

$$Ca^{2+} 2\,OH^- \longrightarrow Ca^{2+} + 2\,OH^-$$

apoi:

$$Ca^{2+} + p\,H_2O \rightleftarrows Ca^{2+} \cdot p\,H_2O$$
$$OH^- + q\,H_2O \rightleftarrows OH^- \cdot q\,H_2O$$

2) Între S și O se stabilește o legătură slab polară sau chiar nepolară, iar între O și H polaritatea legăturii fiind mult mai mare se va produce ionizarea și apoi hidratarea astfel:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^+ + HSO_4^-$$
$$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$$

apoi:

$$H^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ \text{ (sau } H_3O^+ \cdot 3\ H_2O)$$
$$SO_4^{2-} + q\,H_2O \rightleftarrows SO_4^{2-} \cdot q\,H_2O$$

3) Între Zn și O se stabilește o legătură cu polaritatea apropiată de a legăturii O–H. În acest caz ionizarea $Zn(OH)_2$ se poate produce, în funcție de condiții în două moduri:

– $Zn(OH)_2 \rightleftarrows Zn^{2+} + 2\,OH^-$

sau:

– $Zn(OH)_2 \rightleftarrows 2\ H^+ + ZnO_2^{2-}$

În continuare fiecare ion se poate hidrata așa cum s-a mai arătat.

b) În funcție de tipurile legăturilor de valență ale diferiților electroliți, ionizarea depinde de polaritatea relativă a legăturilor din interiorul moleculei.

c) amfotere;

Ex. $Al(OH)_3$, $Sn(OH)_2$ etc.

1.103. HCl fiind electrolit tare ionizează total:

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$
$$H^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+$$

Deci $[H_3O^+] = C_{HCl} = 10^{-3}$ moli·l^{-1},

1.104. Hidroxidul de bariu este un electrolit tare deci total ionizat:

$$Ba(OH)_2 \longrightarrow Ba^{2+} + 2\,OH^-$$
$$[Ba^{2+}] = 0{,}3 \text{ moli·l}^{-1}$$
$$[OH^-] = 2 \cdot 0{,}3 = 0{,}6 \text{ moli·l}^{-1}.$$

1.105. – gradului de ionizare; α.

1.106. $\alpha = \dfrac{N'}{N}$; $\alpha = \dfrac{C'}{C}$; electroliților tari; $\alpha = 1$;

neelectroliți; $0 < \alpha \leqslant 1$.

1.107. $100 \cdot \alpha$;

1) 92%; 2) 1,7%; 3) 10^{-2}%; 4) $2 \cdot 10^{-7}$%; 5) 89%; 6) 86%.

1.108. – scade; refacerea moleculelor; micșorează; depinde de concentrația.

1.109. $HNO_2 \rightleftarrows H^+ + NO_2^-$;

$$[H^+] = C' = 0{,}0065 \text{ moli·l}^{-1};$$
$$[NO_2^-] = C' = 0{,}0065 \text{ moli·l}^{-1};$$
$$[HNO_2] = 0{,}1 - C' = 0{,}0935 \text{ moli.l}^{-1};$$
$$100 \cdot \alpha = 100 \cdot \frac{0{,}0065}{0{,}1} = 6{,}5\%.$$

1.110. În cazul unor electroliți (Ex. HNO_3), care se găsesc în soluție, ionizați într-o mare proporție, prin diluarea soluțiilor $\alpha \longrightarrow 1$. Aceștia pot fi considerați *electroliți tari*. În cazul altor electroliți (Ex. HCN), chiar în soluții foarte diluate ionizează într-o proporție mică ($\alpha \longrightarrow 0$). Aceștia pot fi considerați *electroliți slabi*.

1.111.

Nr. crt.	*Tipul electroliților*	*Procentul de ionizare al sol. 0,1 n*	α	*Exemple*
1)	Tari	30 – 100%	0,3 – 1	HCl; HNO_3; KOH; $Ba(OH)_2$; majoritatea sărurilor
2)	Medii sau mijlocii	5 – 30%	0,05 – 0,3	HF; HNO_2; H_2SO_3; H_3PO_4
3)	Slabi	< 5%	< 0,05	HCN; H_2S; H_2CO_3; H_3PO_3; sol. NH_3; H_2O; sărurile de Hg(II)

1.112. — ionizat;

$$AB \rightleftarrows A^+ + B^-;$$

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]};$$

egale; $[A^+] = [B^-]$; $N' = \alpha N$;

$$[A^+] = [B^-] = \frac{\alpha N}{V} \text{ moli. } l^{-1};$$

$$(N - N') = N - \alpha N = N(1-\alpha);$$

$$[AB] = \frac{N(1-\alpha)}{V} \text{ moli.} l^{-1}.$$

$$K = \frac{\frac{\alpha N}{V} \cdot \frac{\alpha N}{V}}{\frac{N(1-\alpha)}{V}} = \frac{\alpha^2 N}{(1-\alpha) V}; \qquad \frac{N}{V} = C;$$

$$K = \frac{\alpha^2 C}{(1-\alpha)};$$

gradul de ionizare; concentrația molară.

1.113. 1) $HF \rightleftarrows H^+ + F^-$

$$K = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]}.$$

2) $\alpha = \frac{C'}{C}$; $C' = \alpha \cdot C$;

$$[H^+] = [F^-] = C' = \alpha \cdot C$$

$$[HF] = C - C' = C - \alpha \cdot C = C(1-\alpha).$$

3) $K = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{(1-\alpha)}$; $\quad C = 1/V$

$$K = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)}; \text{ legea diluției.}$$

4) $\alpha = 0{,}085$; $c = 0{,}1\ m$

$$K = \frac{(0{,}085)^2 \cdot 0{,}1}{(1-0{,}085)} = 7 \cdot 10^{-4}.$$

1.114. $\alpha < 0{,}05$; $1-\alpha \simeq 1$; $K = \alpha^2 \cdot C$;
nu depinde.

1.115. $< 5\%$; $1-\alpha \simeq 1$

1) $HCN \rightleftarrows H^+ + CN^-$

$$K = \alpha^2 \cdot C = (10^{-4})^2 \cdot 10^{-1} = 10^{-9}$$

2) H_2S; $H_2S \rightleftarrows 2\,H^+ + S^{2-}$

$$\alpha^2 = \frac{K}{C} = \frac{9{,}8 \cdot 10^{-8}}{0{,}2} = 49 \cdot 10^{-8};$$

$$\alpha = \sqrt{49 \cdot 10^{-8}} = 7 \cdot 10^{-4}$$

3) $H_3PO_4 \rightleftarrows 3\,H^+ + PO_4^{3-}$

$$C = \frac{K}{\alpha^2} = \frac{4{,}9 \cdot 10^{-13}}{49 \cdot 10^{-12}} = 10^{-2}\ m.$$

1.116. **1°.** *a)* 250 cm^3 sol. conțin 3 g CH_3COOH

1 000 x

$$x = \frac{1\,000 \cdot 3}{250} = 12\text{ g } CH_3COOH.$$

$M_{CH_3COOH} = 60$. Atunci:

$$C_1 = \frac{12}{60} = 0{,}2\ \text{moli.l}^{-1}.$$

b) $CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1-\alpha} \simeq \alpha^2 \cdot C;\quad \alpha^2 = \frac{K}{C} = \frac{1{,}8 \cdot 10^{-5}}{0{,}2}.$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{1{,}8 \cdot 10^{-5}}{0{,}2}} = \sqrt{9 \cdot 10^{-5}} = \sqrt{90 \cdot 10^{-6}} \simeq 9{,}5 \cdot 10^{-3}$$

$$100 \cdot \alpha = 0{,}95\%.$$

2°. *a)* $0{,}75\ l = 750\ cm^3$

$$750 + 250 = 1\,000\ cm^3 = 1\ l\ \text{soluție}.$$

$$C_2 = \frac{3}{60} = 0{,}05\ \text{moli.l}^{-1}.$$

b) Dacă se notează $[H^+] = [CH_3COO^-] = C'$
atunci:

$$K = \frac{C'^2}{0{,}05 - C'} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}.$$

Gradul de ionizare fiind foarte mic (v. **1°.** *b*) se poate aproxima $0{,}05 - C' = 0{,}05$.
Atunci: $C'^2 = 0{,}05 \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-5} = 5 \cdot 10^{-2} \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-5}$

$$C' = \sqrt{9 \cdot 10^{-7}} = \sqrt{90 \cdot 10^{-8}} = 9{,}5 \cdot 10^{-4}.$$

Deci:

$$[H^+] = [CH_3COO^-] = 9{,}5 \cdot 10^{-4}\ \text{moli.l}^{-1}.$$

$$[CH_3COOH] = 0{,}05 - 0{,}00095 = 4{,}9 \cdot 10^{-2}\ \text{moli.l}^{-1}.$$

c) $\alpha = \frac{C'}{C} = \frac{9{,}5 \cdot 10^{-4}}{0{,}05} = \frac{9{,}5 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 10^{-2}} = 1{,}9 \cdot 10^{-2}.$

$$100 \cdot \alpha = 1{,}9\%.$$

3°. mărește; $\frac{1{,}9}{0{,}95} = 2$ ori.

1.117. — mare; scade.

1.118. — mică.

1.119. $a = f \cdot C$
activitate.
Cînd $C \longrightarrow 0$; $f \longrightarrow 1$, iar $a = C$.

1.120. În scară molară.
$a = \gamma \cdot m$.

1.121.

$$^{T}K = \frac{a_{C}^{c} \times a_{D}^{d}}{a_{A}^{a} \times a_{B}^{b}}$$

$$^{T}K = \frac{m_{C}^{c} \times m_{D}^{d}}{m_{A}^{a} \times m_{B}^{b}} \times \frac{\gamma_{C}^{c} \times \gamma_{D}^{d}}{\gamma_{A}^{a} \times \gamma_{B}^{b}}$$

$$^{T}K = K \times \frac{\gamma_{C}^{c} \times \gamma_{D}^{d}}{\gamma_{A}^{a} \times \gamma_{B}^{b}}$$

În soluţii foarte diluate cînd coeficienţii de activitate tind către 1

$$^{T}K = K.$$

1.222. *1) E; 2) A; 3) A; 4) E; 5) E.*

RĂSPUNSURI LA CAPITOLUL 2

2.1. — acizi; OH^-.

2.2. *a)* Acizi:

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$
$$HNO_3 \longrightarrow H^+ + NO_3^-$$
$$H_2SO_4 \longrightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$$
$$HCN \rightleftarrows H^+ + CN^-$$

Baze:

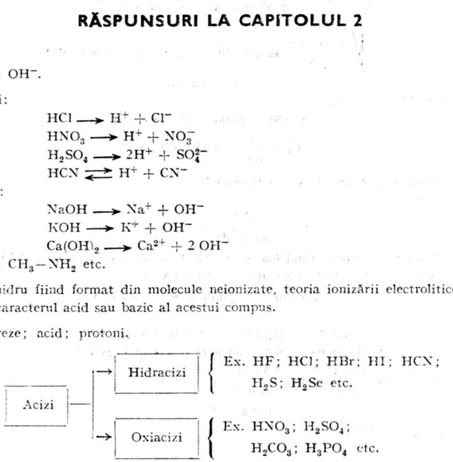
$$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$$
$$KOH \longrightarrow K^+ + OH^-$$
$$Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca^{2+} + 2\,OH^-$$

b) NH_3, CH_3-NH_2 etc.

2.3. HCl anhidru fiind format din molecule neionizate, teoria ionizării electrolitice nu poate preciza caracterul acid sau bazic al acestui compus.

2.4. — elibereze; acid; protoni.

2.5.



2.6. *Hidracizi* HF (Acid fluorhidric); HCl (Acid clorhidric); HBr (Acid bromhidric); H_2S (Acid sulfhidric).

Oxiacizi HNO_3 (Acid azotic); H_2SO_3 (Acid sulfuros); H_2CO_3 (Acid carbonic); H_3PO_4 (Acid fosforic).

2.7. protonilor:

Nr. crt.	*Acidul*	*Bazicitatea*	*Radicalii acizi pe care îi poate forma*
1)	HCl	Monobazic	$-Cl$
2)	H_2SO_4	Dibazic	$-HSO_4$; $>SO_4$
3)	HCN	Monobazic	$-CN$
4)	H_2S	Dibazic	$-HS$; $>S$
5)	H_3PO_4	Tribazic	$-H_2PO_4$; $>HPO_4$; $\geq PO_4$

2.8. — mono- sau poliacide.

Ex. *Baze monoacide* KOH; NaOH; NH_3;
Baze diacide $Ca(OH)_2$; $Ba(OH)_2$; $Cu(OH)_2$;
Baze triacide $Al(OH)_3$; $Fe(OH)_3$; $Cr(OH)_3$.

2.9. — mică; mare; transferă.

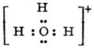
2.10. — bazic;

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

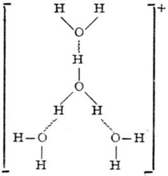
HCl; H_2O

2.11. — H_2O; H_3O^+

2.12. — hidroniu sau hidroxoniu;



2.13. $H_3O^+ \cdot 3\,H_2O$ sau $H_9O_4^+$ cu structura:



2.14. *1)* $HI + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + I^-$

2) $HNO_3 + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + NO_3^-$

3) $H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + HSO_4^-$

4) $HClO_4 + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + ClO_4^-$

2.15. $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$
acid; *bază.*

2.16. Metilamina avînd doi electroni neparticipanți la atomul de azot, poate accepta un proton de la o moleculă de apă:

$$\underset{Bază}{CH_3 - \overset{H}{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{N}}} : H} + \underset{Acid}{H_2O} \rightleftharpoons \left[CH_3 - \overset{N}{\underset{H}{\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{N}}}} : H \right]^+ + OH^-$$

2.17. $OH^- + H^+ \longrightarrow H_2O$

bază;

$OH^- + H_3O^+ \longrightarrow 2\ H_2O$

2.18. $H_3O^+ + Cl^-$; $Na^+ + OH^-$; $2\ H_2O$; H_3O^+; OH^-

2.19.

Nr. crt.	*Reacția de transfer de protoni*	Specii chimice	
		acide	*bazice*
1)	$HNO_3 \longrightarrow H^+ + NO_3^-$	HNO_3	NO_3^-
2)	$Ca^{2+}(OH^-)_2 + 2H^+ \longrightarrow Ca^{2+} + 2H_2O$	H_2O	OH^-
3)	$NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+$	NH_4^+	NH_3
4)	$H_2SO_4 \longrightarrow H^+ + HSO_4^-$	H_2SO_4	HSO_4^-
5)	$HSO_4^- \longrightarrow H^+ + SO_4^{2-}$	HSO_4^-	SO_4^{2-}

2.20. — acid; bază; acceptă; proton; un acid; conjugate.

2.21. CH_3COO^-; NH_4^+;
proton.

2.22. *1)* CO_3^{2-}

2) HS^-

3) NH_3

4) I^-

5) HO^-

6) $[Cu(OH)(H_2O)_3]^+$

2.23. *1)* HS^-

2) $C_2H_5-NH_3^+$

3) HNO_2

4) H_2O

5) $H_2N-CH_2-CH_2-NH_3^+$

6) $[Fe(OH)]^{2+}$

2.24. *1*) $HNO_3 \longrightarrow H^+ + NO_3^-$
Acid *Bază*

2) $H_3O^+ \longrightarrow H^+ + H_2O$
Acid *Bază*

3) $OH^- + H^+ \longrightarrow H_2O$
Bază *Acid*

4) $NH_4^+ \longrightarrow H^+ + NH_3$
Acid *Bază*

5) $H_2O \longrightarrow H^+ + OH^-$
Acid *Bază*

6) $H_2O + H^+ \longrightarrow H_3O^+$
Bază *Acid*

2.25. — donar; accepte;

$$A_1 + B_2 \rightleftarrows B_1 + A_2$$

$$A_1 - B_1;\ A_2 - B_2.$$

2.26. *a)* În funcție de reacția la care participă, apa se comportă atît ca acid:

$$H_2O \longrightarrow H^+ + OH^-$$

cît și ca bază:

$$H_2O + H^+ \longrightarrow H_3O^+$$

b) amfolit sau amfoter;

ca un acid cît și ca o bază.

2.27. *1*) $HNO_3 + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + NO_3^-$
Acid$_1$ *Bază*$_2$ *Acid*$_2$ *Bază*$_1$

2) $NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$
Bază$_1$ *Acid*$_2$ *Acid*$_1$ *Bază*$_2$

În 1) H_2O funcționează ca o bază, iar în 2) ca un acid.

2.28. *a)* *1*) $H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + HSO_4^-$
Acid *Bază*

2) $HSO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + SO_4^{2-}$
Acid *Bază*

În *1*) HSO_4^- este bază, iar în *2*) este acid.

b) Ex.

1) $H_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HCO_3^-$
Acid *Bază*

2) $HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CO_3^{2-}$
Acid *Bază*

În *1*) HCO_3^- este bază; iar în *2*) este acid.

2.29. *a)* $H_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + H_2PO_4^-$
Acid$_1$ *Bază*$_2$ *Acid*$_2$ *Bază*$_1$

$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HPO_4^{2-}$
Acid$_1$ *Bază*$_2$ *Acid*$_2$ *Bază*$_1$

$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + PO_4^{3-}$
Acid$_1$ *Bază*$_2$ *Acid*$_2$ *Bază*$_1$

b) $H_2PO_4^-$ și HPO_4^{2-}

c) bazic.

2.30. În toate cazurile se vor găsi și molecule de apă în exces.

1) Acid tare, total ionizat;
H_3O^+; Br^-

2) Bază slabă, parțial ionizată:
CH_3-NH_2; $CH_3-NH_3^+$; OH^-

3) Acid slab, parțial ionizat:
HCN; H_3O^+; CN^-

4) Acid slab, parțial ionizat:
H_2CO_3 (sau $H_2O + CO_2$); HCO_3^-; CO_3^{2-}; H_3O^+

5) Bază slabă, parțial ionizată:
NH_3; NH_4^+; OH^-

2.31. Dintre speciile date pot acționa atît ca acizi, cedînd H^+, cît și ca baze, acceptînd H^+, (*1*), (*3*) și (*4*):

1) $HCO_3^- \xrightarrow{-H^+} CO_3^{2-}$; $HCO_3^- \xrightarrow{+H^+} H_2CO_3$

3) $HS^- \xrightarrow{-H^+} S^{2-}$; $HS^- \xrightarrow{+H^+} H_2S$

4) $HPO_4^{2-} \xrightarrow{-H^+} PO_4^{3-}$; $HPO_4^{2-} \xrightarrow{+H^+} H_2PO_4^-$

Piridina (*2*) și ionul oxid (*5*) pot acționa doar ca baze acceptînd protonii. (Dealtfel, O^{2-} nici nu conține protoni):

2)

5) $O^{2-} + H^+ \rightleftharpoons OH^-$

2.32. *1)* $HCl + CH_3-OH \rightleftharpoons Cl^- + CH_3-OH_2^+$
Acid₁ Bază₂ Bază₁ Acid₂

2) $NH_3 + CH_3-OH \rightleftharpoons NH_4^+ + CH_3-O^-$
Bază₁ Acid₂ Acid₁ Bază₂

2.33. *a)* acid;
$CH_3-COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3-COO^-$

b) $\left[CH_3-\overset{\overset{\displaystyle OH}{\|}}{C}-OH\right]^+$; acid; bază.

c) Caracterul acid sau bazic al unui compus depinde de solvent.

2.34. — acid; bază; cedează; acceptă; solventului; puternic; slabe.

2.35. $HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$
$HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$
slabă;
Ionul CN^- este o bază relativ tare în comparație cu Cl^-.

2.36. *a)* acceptă; slabă;
b) ușor; tare.

2.37. *a)* acizi:

H_2O; NH_4^+; HBr; HCl; H_3O^+ $\longrightarrow$

Creșterea tăriei acizilor

b) baze:

OH^-; NH_3; Br^-; Cl^-; H_2O $\longleftarrow$

Creșterea tăriei bazelor

2.38.

a) $HClO_4 + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + ClO_4^-$

$HI + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + I^-$

b) $HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-}$

$HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$

$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^-$

c) $KOH + H_3O^+ \longrightarrow K^+ + 2\,H_2O$

d) $Fe(OH)^{2+} + H_3O^+ \rightleftharpoons Fe^{3+} + 2\,H_2O$

e) NaCl; $CuCO_3$; K_2SO_4

2.39. Fiecare acid din tabel poate reacționa cu toate bazele de sub el. Atunci direcția de deplasare a echilibrelor este:

1) *Stînga*;
2) *Dreapta*;
3) *Dreapta*;
4) *Stînga*;
5) *Dreapta*;
6) *Stînga*;
7) *Dreapta*;
8) *Dreapta*.

2.40. *a)* X^- fiind bază slabă, acidul său conjugat HX va fi un acid tare; Y^- fiind o bază tare, acidul său conjugat HY va fi un acid slab. Intermediar se va găsi H_3O^+.
Deci, ordinea tăriei acizilor va fi:

$$HY < H_3O^+ < HX$$

b) HX fiind un acid tare echilibrul (*1*) este deplasat spre dreapta.
HY fiind un acid slab, este puțin ionizat, deci echilibrul (*2*) este deplasat spre stînga.

2.41. *1*) *E*; *2*) *E*; *3*) *C*; *4*) *E*; *5*) *E*; *6*) *C*.

Acidul și baza dintr-un cuplu acid-bază conjugată, diferă între ele prin intermediul unui proton:

$$\text{Bază} + H^+ \rightleftharpoons \text{Acid}$$

Aceste cupluri găsindu-se într-o ecuație chimică de o parte și de alta a semnului $\rightleftharpoons$ ele nu pot reacționa. În aceste condiții afirmațiile *1* și *4* nu pot fi acceptate. Echilibrul cuplului acid-bază conjugată diferind doar printr-un proton afirmația *5* este de asemenea eronată deoarece acidul H_2O are ca bază conjugată OH^-:

$$\underset{\textit{Acid}}{H_2O} \rightleftharpoons H^+ + \underset{\textit{Bază}}{OH^-}$$

Un acid tare, cum ar fi de exemplu HCl, ionizează în soluție practic total:

$$\underset{Acid}{HCl} + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + \underset{Bază}{Cl^-}$$

Baza conjugată Cl^-, acidului HCl, nu poate regenera acidul, deci este o bază foarte slabă. Afirmația *2* este deci eronată. Invers, în cazul unui acid slab (afirmația *6*) care ionizează puțin și deci, are tendința de a-și păstra protonul (Ex. $CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$), baza sa conjugată ($CH_3COO^-$) va fi o bază tare deoarece are o mare afinitate pentru proton. Afirmația *6* este deci corectă.

La fel în cazul unei baze slabe, care acceptă greu protoni (cum ar fi de exemplu: $NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$) echilibrul va fi deplasat către stînga ionizîndu-se acidul conjugat (NH_4^+) care astfel, este un acid tare. Deci afirmația *3* este de asemenea corectă.

2.42. echilibru; acțiunii masei;

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

la o temperatură constantă, produsul concentrațiilor ionilor formați, raportat la concentrația moleculelor neionizate, este o valoare constantă.

2.43. $HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^-$

$$K = \frac{[H_3O^+][NO_2^-]}{[HNO_2][H_2O]};$$

$$K(H_2O) = Ka;$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][NO_2^-]}{[HNO_2]}$$

2.44. *a)* slab; H_2O; mică

b) $HNO_2 > CH_3COOH > HCN$.

2.45. Acizii tari, în soluție, sînt total ionizați, iar legea acțiunii maselor se aplică numai reacțiilor de echilibru ($\rightleftharpoons$ reversibile).

2.46.

Nr. crt.	*Reacția în soluție apoasă*	*Expresia constantei de aciditate*
1)	$HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$	$K_a = \frac{[H_3O^+][CN^-]}{[HCN]}$
2)	$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$	—
3)	$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^-$	$K_a = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]}$
4)	$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{2-}$	$K_a = \frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$
5)	$HNO_3 + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + NO_3^-$	—
6)	$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^-$	$K_a = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$
7)	$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-}$	$K_a = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3]}$

2.47. acțiunii maselor; slabă.

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H_2O]};$$

$$K_b = K[H_2O] = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

2.48. *a)* $NH_3 + H_2O \rightleftarrows NN_4^+ + OH^-$

$CH_3-NH_2 + H_2O \rightleftarrows CH_3-NH_3^+ + OH^-$

b) O constantă de bazicitate mare indică o ionizare pronunțată (baza poate accepta ușor protoni) și invers, o constantă de bazicitate mică indică o ionizare scăzută a bazei. Deci bazele sînt cu atît mai slabe cu cît constanta de bazicitate are o valoare mai mică.

c) $CH_3-NH_2 > NH_3$

2.49. total; nu li se aplică; ireversibil ($\longrightarrow$).

2.50.

1) $H_2A + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HA^- \quad ; \quad k_{a_1} = \frac{[H_3O^+][HA^-]}{[H_2A]}.$

2) $HA^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^{2-} \quad ; \quad k_{a_2} = \frac{[H_3O^+][A^{2-}]}{[HA^-]}.$

$$K_{a_2} = k_{a_1} \cdot k_{a_2} = \frac{[H_3O^+] \cdot [HA^-]}{[H_2A]} \cdot \frac{[H_3O^+] \cdot [A^{2-}]}{[HA^-]}.$$

$$K_{a_2} = \frac{[H_3O^+]^2 [A^{2-}]}{[H_2A]}.$$

$H_2A + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,H_3O^+ + A^{2-}$

2.51. — trei;

1°. *a)*

1) $H_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + H_2PO_4^-$

2) $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HPO_4^{2-}$

3) $HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + PO_4^{3-}$

b)

$$k_{a_1} = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} \quad ; \quad k_{a_2} = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]};$$

$$k_{a_3} = \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}.$$

2°. *a)*

1) $H_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + H_2PO_4^-$

2) $H_3PO_4 + 2H_2O \rightleftarrows 2H_3O^+ + HPO_4^{2-}$

3) $H_3PO_4 + 3H_2O \rightleftarrows 3H_3O^+ + PO_4^{3-}$

b)

$$K_{a_1} = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} \quad ; \quad K_{a_2} = \frac{[H_3O^+]^2[HPO_4^{2-}]}{[H_3PO_4]};$$

$$K_{a_3} = \frac{[H_3O^+]^3[PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4]}.$$

c) $K_{a_1} = k_{a_1}$; $K_{a_2} = k_{a_1} \cdot k_{a_2}$; $K_{a_3} = k_{a_1} \cdot k_{a_2} \cdot k_{a_3}$.

3°. *a)* H_3PO_4; $H_2PO_4^-$; HPO_4^{2-}
$H_2PO_4^-$; HPO_4^{2-}; PO_4^{3-}

b) *1)* Caracterul acid:
$H_3PO_4 > H_2PO_4^- > HPO_4^{2-}$

2) Caracterul bazic al bazelor conjugate:
$H_2PO_4^- < HPO_4^{2-} < PO_4^{3-}$

c) $Ka_1 = 1,1 \cdot 10^{-2}$;
$Ka_2 = 1,1 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 10^{-7} = 2,2 \cdot 10^{-9}$;
$Ka_3 = Ka_2 \cdot ka_3 = 2,2 \cdot 10^{-9} \cdot 0,9 \cdot 10^{-12} = 1,98 \cdot 10^{-21}$.

2.52. $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$
$\underline{H_2O + H^+ \rightleftarrows H_3O^+}$
$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$

2.53. — constantă;
$K_{H_2O} = K \cdot [H_2O]^2 = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$;
produsul ionic al apei.

2.54. 1 l apă = 1 000 g apă $\left(\rho = \dfrac{M}{V} = 1\right)$.

$$C_{H_2O} = [H_2O] = \frac{1\,000}{18} = 55,56 \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

$K_{H_2O} = K \cdot [H_2O]^2 = 3,23 \cdot 10^{-18} \cdot 55,56^2 = 3,23 \cdot 10^{-18} \cdot 3\,090 \simeq 1 \cdot 10^{-14}$ (la 22°C)

2.55. $2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$
$K_{H_2O} = [H_3O^+]^2 = [OH^-]^2 = 10^{-14}$.
$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}} = 10^{-7}$ moli $\cdot l^{-1}$.

2.56. *a)* $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$; *neutre.*
b) $[H_3O^+] > 10^{-7}$; $[OH^-] < 10^{-7}$; *acide.*
c) $[H_3O^+] < 10^{-7}$; $[OH^-] > 10^{-7}$; *bazice*

2.57. *a)*

Nr. crt.	$[H_3O^+]$ moli $\cdot l^{-1}$	$[OH^-]$ moli $\cdot l^{-1}$	*Caracterul soluției*
1)	10^{-3}	10^{-11}	Acidă
2)	10^{-4}	10^{-10}	Acidă
3)	10^{-7}	10^{-7}	Neutră
4)	10^{-11}	10^{-3}	Bazică
5)	10^{-13}	10^{-1}	Bazică

b) $10^{-14} < [H_3O^+] < 1$.

2.58. $pH = -\lg [H_3O^+]$;
$pH = -\lg (10^{-2}) = -(-2 \lg 10) = 2$;
$pH = -\lg (10^{-11}) = 11$.

2.59.

Caracterul soluției	$[H_3O^+]$ moli · l^{-1}	$[OH^-]$ moli · l^{-1}	*p*H
Acid	$> 10^{-7}$	$< 10^{-7}$	< 7
Bazic	$< 10^{-7}$	$> 10^{-7}$	> 7
Neutru	$= 10^{-7}$	$= 10^{-7}$	$= 7$

2.60.

$[H_3O^+]$	*Caracterul soluției*	*p*H
1 10^{-1} 10^{-2} 10^{-3} 10^{-4} 10^{-5} 10^{-6}	↑ Acid	0 1 2 3 4 5 6
10^{-7}	Neutru	7
10^{-8} 10^{-9} 10^{-10} 10^{-11} 10^{-12} 10^{-13} 10^{-14}	↓ Bazic	8 9 10 11 12 13 14

2.61. *a*) HCl fiind un acid tare, în soluție apoasă, este complet ionizat. Deci:

$[H_3O^+] = 0{,}001$ moli · l^{-1}

Atunci: $pH = -\lg [H_3O^+] = -\lg (10^{-3}) = 3$

Soluția are caracter *acid*.

b) NaOH fiind un compus complet ionizat.

Deci: $[OH^-] = 10^{-3}$ moli · l^{-1};

$$[H_3O]^+ = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ moli} \cdot l^{-1}$$

$pH = -\lg (10^{-11}) = 11$

Soluția are caracter *bazic*.

2.62. *a*) puternic acid;

b) $pH = 1{,}7$; $[H_3O^+] = 10^{-1{,}7} = 10^{(-2)+0{,}7} = 10^{-2} \cdot 10^{0{,}7} = 0{,}01 \cdot 5 = 0{,}05$*.

HCl fiind un acid tare, în soluție se găsește complet ionizat. Atunci:

$$C_{HCl} = [H_3O^+] = 0{,}05 \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

* $10^{0{,}7}$ reprezintă numărul al cărui logaritm în baza 10 este 0,7. În tabelele de logaritmi se găsește că acest număr este 5.

2.63. 20 cm³ sol. HCl 0,1 *m* neutralizează 20 cm³ sol. NaOH 0,1 *m*.
Vor rămîne deci în exces 10 cm³ soluție NaOH 0,1 *m*.
Această cantitate se găsește în:

20 + 30 = 50 cm³ soluție, deci diluată de 5 ori.

Atunci:

$$C_{NaOH} = [OH^-] = 0{,}02 \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-2}} = 5 \cdot 10^{-13},$$

$$pH = -\lg (5 \cdot 10^{-13}) = -(-13 + \lg 5) = 13 - 0{,}7 = 12{,}3.$$

2.64. $[HA] = C_{HA^-} - ([H_3O^+] - [OH^-])$

$[A^-] = C_{A^-} + ([H_3O^+] - [OH^-])$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}; \; [H_3O^+] = K_a \cdot \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$\boxed{[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{C_{HA} - [H_3O^+] + [OH^-]}{C_{A^-} + [H_3O^+] - [OH^-]}}.$$

2.65. $HA + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + A^-$

dreapta

$[H_3O^+] = C_{HA} + [OH^-]$

a) $pH = -\lg [H_3O^+] = -\lg C_{HA} = -\lg 10^{-2} = 2{,}00.$

b) $[H_3O^+] = 10^{-6}$; pH = 6,00

c) $[H_3O^+] = 10^{-6} + (10^{-14}/10^{-6}) = 1{,}01 \cdot 10^{-6}.$

$pH = 5{,}996.$

2.66. $A^- + H_3O^+ \rightleftarrows AH + H_2O$

dreapta

$[OH^-] = C_{A^-} + [H_3O^+]$

a) $pOH = -\lg [OH^-] = -\lg C_{NaOH} = -\lg 10^{-2} = 2{,}000.$

b) $[OH^-] = 10^{-6}$; $pOH = 6$; $pH = 14 - pOH = 8{,}000$

c) $[OH^-] = 10^{-6} + (10^{-14}/10^{-6}) = 1{,}01 \cdot 10^{-6}$; $pOH = 5{,}996$

$pH = 14 - pOH = 8{,}004$

2.67.
$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{C_{HA} - [H_3O^+]}{[H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+]^2 = Ka\,(C_{HA} - [H_3O^+]);$$

$$\boxed{[H_3O^+] = \sqrt{K_a(C_{HA} - [H_3O^+])}} \qquad \boxed{[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C_{HA}}}.$$

2.68. *a*) HA fiind un acid slab se poate folosi relația aproximativă:

$$[H_3O^+] \simeq \sqrt{K_a \cdot C_{HA}} = \sqrt{10^{-6} \cdot 10^{-2}} = 10^{-4}.]$$

b) Pentru a verifica dacă aproximația de la pct. *a*) a fost adecvată se înlocuiește $[H_3O^+$ obținut la pct. *a*) în relația:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a(C_{HA} - [H_3O^+])}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{10^{-6}(10^{-2} - 10^{-4})} = \sqrt{0{,}99 \cdot 10^{-8}} = 0{,}995 \cdot 10^{-4}.$$

Într-o a 2-a aproximație:

$$[H_3O^+] = \sqrt{10^{-6}(10^{-2} - 0{,}995 \cdot 10^{-4})} = \sqrt{0{,}99 \cdot 10^{-8}} = 0{,}995 \cdot 10^{-4}.$$

Și în următoarele aproximații valoarea $[H_3O^+]$ va fi aceeași $0{,}995 \times 10^{-4}$ și diferită de cea de la pct. *a*) doar cu 0,5%, deci aproximația este adecvată.

2.69. Într-o primă aproximație:

$$[H_3O^+] = \sqrt{10^{-3} \cdot 10^{-3}} = 10^{-3}$$

Această valoare nu poate fi utilizată în relația:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a(C_{HA} - [H_3O^+])}$$

de aceea trebuie rezolvată ecuația de gradul II:

$$[H_3O^+]^2 + K_a [H_3O^+] - K_a C_{HA} = 0$$
$$[H_3O^+]^2 + 10^{-3} [H_3O^+] - 10^{-6} = 0$$

de unde:

$$[H_3O^+] = 6{,}2 \cdot 10^{-4}.$$

2.70. $[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C_{HA}}$

1) $[H_3O^+] = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-1}} = 4{,}24 \cdot 10^{-3}$

$$pH = -\lg(4{,}24 \cdot 10^{-3}) = 2{,}37.$$

2) $[H_3O^+] = \sqrt{1{,}74 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 1{,}32 \cdot 10^{-3}$

$$pH = -\lg(1{,}32 \cdot 10^{-3}) = 2{,}88.$$

3) $[H_3O^+] = \sqrt{6{,}6 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 2{,}57 \cdot 10^{-3}$

$$pH = -\lg(2{,}57 \cdot 10^{-3}) = 2{,}59.$$

Deci acidul căutat este *acidul benzoic.*

2.71.

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{C_{HA} - [H_3O^+] + [OH^-]}{C_{A^-} + [H_3O^+] - [OH^-]}.$$

$$\frac{K_{H_2O}}{[OH^-]} = K_a \cdot \frac{[OH^-]}{C_{A^-} - [OH^-]}$$

$$\boxed{[OH^-] \simeq \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_a}(C_{A^-} - [OH^-])}}.$$

Dacă $[OH^-] \ll C_{A^-}$, concentrația $[OH^-]$ poate fi neglijată.

Atunci:

$$\boxed{[OH^-] \simeq \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_a} \cdot C_{A^-}}}$$

Raportul K_{H_2O}/K_a = *constantă de hidroliză.*

2.72.

$$[OH^-] \simeq \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_a} \cdot C_{A^-}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{10^{-5}} \cdot 10^{-1}} = 10^{-5}$$

(pentru calculul $[OH^-]$, v. problema **2.71**).

$pOH = -\lg [OH^-] = -\lg 10^{-5} = 5.$

$pH = 14 - pOH = 14 - 5 = 9.$

Pentru a verifica dacă utilizarea relației aproximative este corectă se înlocuiește $[OH^-]$ în relația:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_a}(C_A - [OH^-])} \text{ (v. problema } \mathbf{2.71}),$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{10^{-14}}{10^{-5}}(10^{-1} - 10^{-5})} = \sqrt{10^{-9} \cdot 0{,}09999} = 10^{-5} \cdot \sqrt{0{,}9999} \simeq 10^{-5}$$

$$pH = 14 - 5 = 9.$$

Deci aproximația a fost adecvată.

2.73.
$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}.$$
$$BH^+ + H_2O \rightleftarrows B + H_3O^+$$
$$K_a = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]}.$$
$$K_b \cdot K_a = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \times \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]} = K_{H_2O}.$$

2.74. Întrucît amoniacul este o bază slabă, se poate aplica relația simplificată:
$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{NH_4^+}} \cdot C_{NH_3}} \quad \text{(v. și problema 2.72)},$$
dar $K_{H_2O}/K_{NH_4^+} = K_{NH_3} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$

(v. problema 2.73)

a) $[OH^-] = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 10^{-3} \cdot \sqrt{1{,}8} = 1{,}34 \cdot 10^{-3}$
$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg(1{,}34 \cdot 10^{-3}) = 2{,}87$$
$$pH = 14 - 2{,}87 = 11{,}13.$$
b) $[OH^-] = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2}} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-7}} = 4{,}24 \cdot 10^{-4}$
$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg(4{,}24 \cdot 10^{-4}) = 3{,}37$$
$$pH = 14 - 3{,}37 = 10{,}63.$$

2.75. $pH = 14 - pOH$; $pOH = 14 - pH$.
$$pOH = 14 - 10{,}63 = 3{,}37.$$
$$[OH^-] = 10^{-3{,}37} = 4{,}24 \cdot 10^{-4}$$
$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{NH_4^+}} \cdot C_{NH_3}}$$
$$K_{NH_4^+} = \frac{K_{H_2O} \cdot C_{NH_3}}{[OH^-]^2} = \frac{10^{-14} \cdot 10^{-2}}{(4{,}24 \cdot 10^{-4})^2} = \frac{10^{-16}}{1{,}8 \cdot 10^{-7}},$$
$$K_{NH_4^+} = 5{,}55 \cdot 10^{-10}.$$
$$K_b = \frac{K_{H_2O}}{K_{NH_4^+}} = \frac{10^{-14}}{5{,}55 \cdot 10^{-10}} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}.$$

2.76. 1)
$$\boxed{[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{C_{HA} - [H_3O^+]}{C_{A^-} + [H_3O^+]}},$$
dacă $C_{HA} \gg [H_3O^+]$ și $C_{A^-} \gg [H_3O^+]$ concentrația ionilor de hidroniu poate fi neglijată. Atunci:
$$\boxed{[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{C_{HA}}{C_{A^-}}}$$ *Ecuația lui* Henderson.

2)
$$\boxed{[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{C_{HA} + [OH^-]}{C_{A^-} - [OH^-]}}$$
dacă $C_{HA} \gg [OH^-]$ și $C_{A^-} \gg [OH^-]$, concentrația ionilor de hidroxil poate fi neglijată. Atunci:
$$\boxed{[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{C_{HA}}{C_{A^-}}}$$ Ecuația lui Henderson.

2.77.
$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{C_{HA}}{C_{A^-}}$$

$$\lg [H_3O^+] = \lg K_a + \lg \frac{C_{HA}}{C_{A^-}},$$

sau:

$$-\lg [H_3O^+] = -\lg K_a - \lg \frac{C_{HA}}{C_{A^-}}.$$

$$\boxed{pH = pK_a - \lg \frac{C_{HA}}{C_{A^-}}}.$$

$$pH = 5 - \lg \frac{0,1}{0,2} = 5 - \lg \frac{1}{2} = 5 + 0,30 = 5,30.$$

2.78. *a*) Întrucît atît concentrația acidului acetic cît și a ionilor acetici este mult mai mare decît $[H_3O^+]$ se poate folosi relația aproximativă:

$$[H_3O^+] \simeq K_a \cdot \frac{C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COO^-}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{10^{-1}}{10^{-1}}$$

$$[H_3O^+] \simeq 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

b) — Într-o primă aproximație:

$$[H_3O^+] \simeq 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{10^{-1}}{2 \cdot 10^{-3}} = \frac{1,8}{2} \cdot 10^{-3} = 0,9 \cdot 10^{-3}.$$

— Într-o a 2-a aproximație:

$$[H_3O^+] = K_{CH_3COOH} \cdot \frac{C_{CH_3COOH} - [H_3O^+]}{C_{CH_3COO^-} + [H_3O^+]} =$$

$$= 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,1 - 0,9 \cdot 10^{-3}}{(2 + 0,9)\ 10^{-3}} =$$

$$= 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,991 \cdot 10^{-1}}{2,9 \cdot 10^{-3}} = \frac{1,784}{2,9} \cdot 10^{-3} = 6,15 \cdot 10^{-4}.$$

— Într-o a 3-a aproximație:

$$[H_3O^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,1 - 6,15 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 10^{-3} + 6,15 \cdot 10^{-4}} =$$

$$= 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{9,94 \cdot 10^{-2}}{2,62 \cdot 10^{-3}} = 6,83 \cdot 10^{-4}.$$

Prin aproximări succesive de acest fel, după a 5-a aproximație și următoarele se obține:

$$[H_3O^+] = 6,7 \cdot 10^{-4}\ , \text{ iar } pH = -\lg(6,7 \cdot 10^{-4}) = 3,17.$$

2.79. *a*)

200 cm³ sol. conțin 1,64 g $Na^+CH_3COO^-$

1 000 cm³.................... x

$$x = \frac{1,64 \cdot 1000}{200} = 8,2 \text{ g/l},$$

$$C_{CH_3COO^-} = C_{Na^+CH_3COO^-} = \frac{8,2}{82} = 0,1 \text{ moli/l}.$$

$$pK_{CH_3COOH} = -\lg K_{CH_3COOH} = 4,74.$$

$$pH = pK_{CH_3COOH} - \lg \frac{C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COO^-}} = 4,74 - \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,74.$$

b) $$pH = pK_{HCOOH} - \lg \frac{C_{HCOOH}}{C_{HCOO^-}} = pK_{HCOOH} - \lg C_{HCOOH} + \lg C_{HCOO^-},$$

$$\lg C_{HCOO^-} = pH - pK_{HCOOH} + \lg C_{HCOOH} = 4{,}00 - 3{,}74 - 1{,}30 = -1{,}041.$$

$$C_{HCOO^-} = 10^{-1{,}041} = 0{,}091 \text{ moli/l} = C_{Na^+HCOO^-}$$

$$0{,}091 \cdot 68 = 6{,}188 \text{ g } Na^+HCOO^-.$$

2.80. $$C_{NH_4^+} = C_{NH_3} = 1 \text{ mol/l}$$

$$pH = pK_{NH_4^+} - \lg \frac{C_{NH_4^+}}{C_{NH_3}} = 9{,}26.$$

a) Prin adăugarea acidului tare, 0,1 moli NH_3 vor fi transformați în NH_4^+:

$$NH_3 + H_3O^+ \rightleftarrows NH_4^+ + H_2O$$

Atunci:

$$pH = 9{,}26 - \lg \frac{1 + 0{,}1}{1 - 0{,}1} = 9{,}26 - 0{,}09 = 9{,}17.$$

b) Prin adăugarea bazei tari, 0,1 moli NH_4^+ vor fi transformați în NH_3:

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftarrows NH_3 + H_2O$$

Atunci:

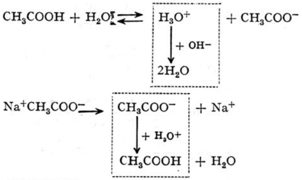
$$pH = 9{,}26 - \lg \frac{1 - 0{,}1}{1 + 0{,}1} = 9{,}26 + 0{,}09 = 9{,}35.$$

c) foarte puțin;
soluții tampon de *p*H.

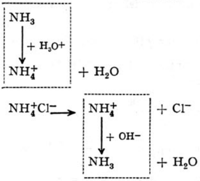
2.81. *a*) maximă.

b) Proprietatea de tamponare a soluțiilor tampon rezultă din faptul că în soluție coexistă un acid și o bază, aparținînd aceluiași cuplu care pot neutraliza atît acidul cît și baza tare adăugată.

1)



2)



2.82. La prepararea unui tampon de un anumit *p*H, selecționarea sistemului acid-sare (bază conjugată) trebuie astfel făcută încît pK_a a acidului să fie cît mai apropiat de *p*H-ul dorit. Prin această selecție la soluții echimolare raportul C_{HA}/C_{A^-} este apropiat de unitate, iar

puterea de tamponare este maximă. Pentru acizii din tabel pK_a au valorile: 1) 3,74; 2) 4,74; 3) 4,18. Deci, trebuie ales sistemul acid acetic + acetat.

2.83.
$$pH = pK_a - \lg \frac{C_{HA}}{C_{A^-}}.$$

a) Pentru soluții echimoleculare
$$C_{HA} = C_{A^-}$$

iar:
$$pH = pK_a$$

b) se obțin.

2.84. Din *ecuația lui* H e n d e r s o n
$$pH = pK_{CH_3COOH^-} - \lg \frac{C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COO^-}},$$

se observă că prin modificarea raportului $C_{CH_3COOH}/C_{CH_3COO^-}$ este posibil a obține soluții tampon cu pH-uri diferite:

1) Pentru $C_{CH_3COOH} = C_{CH_3COO^-}$,
$$pH = pK_{CH_3COOH} = 4,74.$$

2) Pentru $C_{CH_3COOH} > C_{CH_3COO^-}$,
$$pH < 4,74.$$

3) Pentru $C_{CH_3COOH} < C_{CH_3COO^-}$,
$$pH > 4,74.$$

2.85.
$$pH = pK_a - \lg \frac{C_{HA}}{C_{A^-}}.$$

1)
$$pH = pK_a - \lg \frac{1}{1} = 9,26.$$

2)
$$\lg \frac{C_{HA}}{C_{A^-}} = pK_a - pH = 4,74 - 5,00 = -0,26; \frac{C_{HA}}{C_{A^-}} = 10^{-0,26},$$
$$C_{HA} : C_{A^-} = 0,55 = 1 : 1,8.$$

3)
$$pK_a = pH + \lg \frac{C_{HA}}{C_{A^-}} = 3,74 + \lg \frac{1}{1} = 3,74.$$

Deci, tamponul este $HCOOH + HCOO^-$.

4)
$$pH = 9,44 - \lg \frac{1}{0,5} = 9,44 - 0,30 = 9,14.$$

5) Pentru un tampon cu $pH = 3,50$ trebuie folosit cuplul $HCOOH + HCOO^-$ care are pK_a cel mai apropiat de 3,50.
$$\lg \frac{C_{HA}}{C_{A^-}} = pK_a - pH = 3,74 - 3,50 = 0,24.$$
$$\frac{C_{HA}}{C_{A^-}} = 1,74 = 1 : 0,58.$$

2.86. Pentru o concentrație analitică C_{H_2A}, la echilibru:
$$[H_2A] = C_{H_2A} - [H_3O^+], \text{ deoarece } [HA^-] = [H_3O^+].$$

Din constanta de aciditate:
$$k_{a_1} = \frac{[H_3O^+][HA^-]}{[H_2A]},$$
$$[H_3O^+] = k_{a_1} \cdot \frac{[H_2A]}{[HA^-]} = k_{a_1} \cdot \frac{C_{H_2A} - [H_3O^+]}{[H_3O^+]},$$

$$[H_3O^+]^2 = k_{a_1}(C_{H_2A} - [H_3O^+]);$$

$$\boxed{[H_3O^+] = \sqrt{k_{a_1}(C_{H_2A} - [H_3O^+])}},$$

sau dacă soluția este nu prea diluată:

$$C_{H_2A} \gg [H_3O^+],$$

iar:

$$\boxed{[H_3O^+] = \sqrt{k_{a_1} \cdot C_{H_2A}}}$$

2.87. *a)*

$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HCO_3^-$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CO_3^{2-}$$

b) Cea de a 2-a treaptă de ionizare a acidului carbonic poate fi neglijată, HCO_3^- fiind un acid foarte slab $k_{a_2} = 4{,}4 \cdot 10^{-11}$, pH-ul soluției va fi dat doar de ionizarea în prima treaptă (v. și problema **2.86.**).

Deci într-o primă aproximație:

$$[H_3O^+] = \sqrt{k_{a_1} \cdot C_{H_2CO_3}} = \sqrt{4{,}6 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-3}} = \sqrt{4{,}6} \cdot 10^{-5} = 2{,}14 \cdot 10^{-5}.$$

$$pH = -\lg [H_3O^+] = -\lg (2{,}14 \cdot 10^{-5}) = 4{,}67.$$

Într-o a 2-a aproximație:

$$[H_3O^+] = \sqrt{k_{a_1}(C_{H_2CO_3} - [H_3O^+])} = \sqrt{4{,}6 \cdot 10^{-7}(10^{-3} - 2{,}14 \cdot 10^{-5})} = 2{,}12 \cdot 10^{-5}.$$

$$pH = 4{,}673.$$

Deci, aproximația făcută nu a dus la o diferență notabilă.

2.88. H_2A; HA^-; A^{2-}

1) H_2A și HA^-.

2) HA^- și A^{2-}.

2.89. — tampon;

Prin amestecarea celor două soluții se obțin 1 000 cm³ soluție în care $C_{H_2A} = 1 \cdot 10^{-1}\ m$, iar $C_{NaOH} = 2 \cdot 10^{-2}\ m$. Dar, prin adăugarea soluției de NaOH, $2 \cdot 10^{-2}$ moli H_2A vor fi transformați în baza conjugată HA^-:

$$NaOH + H_2A \rightleftarrows Na^+ + HA^- + H_2O$$

Atunci:

$$C_{H_2A} = 0{,}8 \cdot 10^{-1}\ m;\ C_{HA^-} = 2 \cdot 10^{-2}\ m.$$

În soluție existînd un cuplu acid-bază conjugat funcționează ca un tampon (v. și problemele **2.80.** și **2.81.**).

$$pH = pk_{a_1} - \lg \frac{C_{H_2A}}{C_{HA^-}} = 7{,}00 - \lg \frac{0{,}8 \cdot 10^{-1}}{2 \times 10^{-2}} = 6{,}40.$$

2.90.

$$H_2A + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HA^-$$

$$HA^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^{2-}$$

$$k_{a_1} = \frac{[H_3O^+][HA^-]}{[H_2A]};\ k_{a_2} = \frac{[H_3O^+][A^{2-}]}{[HA^-]},$$

dreapta;

$$k_{a_1} \cdot k_{a_2} = \frac{[H_3O^+][HA^-]}{[H_2A]} \times \frac{[H_3O^+][A^{2-}]}{[HA^-]}.$$

$$k_{a_1} \cdot k_{a_2} = \frac{[H_3O^+]^2[A^{2-}]}{[H_2A]};\ \text{dar } [H_2A] \simeq [A^{2-}],\ \text{atunci:}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{k_{a_1} \cdot k_{a_2}} = (k_{a_1} \cdot k_{a_2})^{1/2};$$

$$\lg [H_3O^+] = \frac{1}{2} \lg(k_{a_1} \cdot k_{a_2}),$$

iar:

$$\boxed{pH = \frac{pk_{a_1} + pk_{a_2}}{2}}.$$

În acest caz pH-ul soluției nu depinde de concentrația componentelor.

2.91. Prin dizolvarea în apă a sării $KHCO_3$ (electrolit tare, total ionizat) apare amfolitul HCO_3^-:

$$KHCO_3 \longrightarrow K^+ + HCO_3^-$$

Dublul caracter de acid și de bază al ionului HCO_3^- se poate arăta prin echilibrele:

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CO_3^{2-}$$
$$HCO_3^- + H_3O^+ \rightleftarrows H_2CO_3 + H_2O$$
$$\overline{2HCO_3^- \rightleftarrows H_2CO_3 + CO_3^{2-}}$$

În acest caz pH-ul soluției nu depinde de concentrația amfolitului deoarece $[H_2CO_3] \simeq$ $\simeq [CO_3^{2-}]$ (v. și problema **2.90**)

Deci:

$$pH = \frac{pk_{a_1} + pk_{a_2}}{2} = \frac{6,34 + 10,36}{2} = 8,35.$$

2.92. Carbonatul acid de sodiu fiind un electrolit tare ionizează total:

$$NaHCO_3 \longrightarrow Na^+ + HCO_3^-$$

iar în prezența NaOH:

$$HCO_3^- + OH^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + H_2O$$

pH-ul soluției se calculează utilizînd constanta de aciditate a echilibrului de ionizare în treapta a 2-a:

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CO_3^{2-}$$

în care HCO_3^- se consideră ca un acid monobazic, iar CO_3^{2-} baza sa conjugată. Acest cuplu funcționînd ca un tampon:

$$pH = pk_{a_2} - \lg \frac{C_{HCO_3^-}}{C_{CO_3^{2-}}}.$$

$$C_{HCO_3^-} = \frac{0,1 \cdot 50}{60} = 0,0833 \text{ moli/l}.$$

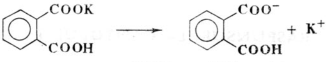
$$C_{CO_3^{2-}} = C_{NaOH} = \frac{0,1 \cdot 10}{60} = 0,0167 \text{ moli/l}.$$

Prin adăugarea soluției de NaOH, o cantitate de 0,0167 moli/l vor fi transformați în CO_3^{2-}, baza conjugată acidului HCO_3^-.

Atunci:

$$pH = 10,36 - \lg \frac{0,0833 - 0,0167}{0,0167},$$
$$pH = 10,36 - 0,60 = 9,76.$$

2.93. Ftalatul acid de potasiu este un electrolit tare (sare):



$$(KHPh \longrightarrow HPh^- + K^+)$$

Ionul HPh^- este un amfolit, iar:

$$pH = \frac{pk_{a_1} + pk_{a_2}}{2} = \frac{2,86 + 5,38}{2} = 4,12.$$

(v. și problema **2.92**)

2.94. $Na_2CO_3 \longrightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}$

$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$

Ionizarea bazei CO_3^{2-} în cea de-a 2-a treaptă, poate fi neglijată (v. și problema **2.88.**) și deci soluția de Na_2CO_3 poate fi tratată ca o bază monoacidă (v. și problemele **2.71.** și **2.72**).

Într-o primă aproximație:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_a} \cdot C_{CO_3^{2-}}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{4,4 \cdot 10^{-11}} \cdot 10^{-1}} =$$

$$= \sqrt{0,23 \cdot 10^{-4}} = 4,77 \cdot 10^{-3}; \ pOH = 2,32$$

$$pH = 14 - 2,32 = 11,68.$$

Pentru a verifica validitatea aproximației făcute se înlocuiește $[OH^-]$ în relația:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_a}(C_{CO_3^{2-}} - [OH^-])}$$ (v. și problema **2.72**).

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{10^{-14}}{4,4 \cdot 10^{-11}}(10^{-1} - 4,77 \cdot 10^{-3})} = 4,65 \cdot 10^{-3}$$

$$pOH = 2,33$$

$$pH = 14 - 2,33 = 11,67.$$

2.95. Atît $NaHCO_3$ cît și Na_2CO_3 fiind niște electroliți tari (săruri), în soluție se găsesc numai sub formă de ioni. Cuplul acid-bază conjugat $HCO_3^- + CO_3^{2-}$ se găsesc în cantități predominante și formează un amestec tampon de pH pentru mediu *bazic*.

$$pH = pK_{HCO_3^-} - \lg \frac{C_{HCO_3^-}}{C_{CO_3^{2-}}}$$

Fiind un amestec echimolecular de HCO_3^- și CO_3^{2-}:

$$pH = pK_{HCO_3^-} = 10,36.$$

2.96. *a)* $NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$

b) $pH = pK_{H_2PO_4^-} - \lg \frac{C_{H_2PO_4^-}}{C_{HPO_4^{2-}}}$,

$$\lg \frac{C_{H_2PO_4^-}}{C_{HPO_4^{2-}}} = pK_{H_2PO_4^-} - pH = 7,21 - 7,00 = 0,21.$$

$$(C_{H_2PO_4^-}/C_{HPO_4^{2-}}) = 10^{0,21} = 1,62.$$

Deci, pentru prepararea soluției tampon de $pH = 7,00$ este necesar să se realizeze o soluție cu raportul molar:

$$NaH_2PO_4 : Na_2HPO_4 = 1,62 : 1.$$

c) pH-ul acestei soluții va fi independent de diluție, doar puterea de tamponare va fi diferită.

RĂSPUNSURI LA CAPITOLUL 3

3.1. *a)* echilibru; precipitatul.

$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl$

saturată.

b) $AgCl \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-$

3.2. 1) mică;
2) este.

3.3.
$$AgCl \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-$$
$$K = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]}.$$
$$K \cdot [AgCl] = const. = K_{ps}.$$

$K_{ps} = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$ *Constanta produsului de solubilitate.*

Dacă în soluție scade concentrația ionilor Ag^+; $[Cl^-]$ trebuie să crească proporțional, astfel încît valoarea K_{ps} să rămînă constantă. Va avea loc dizolvarea unei cantități de AgCl.

3.4. $B_nA_m \rightleftarrows nB^{m+} + mA^{n-}$; $K_{ps} = [B^{m+}]^n \times [A^{n-}]^m$
1) $CaF_2 \rightleftarrows Ca^{2+} + 2F^-$; $K_{ps} = [Ca^{2+}] \times [F^-]^2$.
2) $Ag_2S \rightleftarrows 2Ag^+ + S^{2-}$; $K_{ps} = [Ag^+]^2 \times [S^{2-}]$.
3) $Al(OH)_3 \rightleftarrows Al^{3+} + 3OH^-$; $K_{ps} = [Al^{3+}] \times [OH^-]^3$.
4) $Ba_3(PO_4)_2 \rightleftarrows 3Ba^{2+} + 2PO_4^{3-}$; $K_{ps} = [Ba^{2+}]^3 \times [PO_4^{3-}]^2$.

3.5. La echilibru:
$$AgCl \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-$$
$$K_{ps} = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$$

Întrucît din fiecare mol de AgCl dizolvat se obține cîte un mol de Ag^+ și un mol de Cl^-:
$$[Ag^+] = [Cl^-] = s = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ moli} \cdot l^{-1},$$
atunci:
$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = s^2 = 1,7 \cdot 10^{-10}.$$

3.6. *a)* $AgBr \rightleftarrows Ag^+ + Br^-$.
b) $[Ag^+] = [Br^-] = s = 7,07 \cdot 10^{-7}$.
c) $K_{ps} = [Ag^+][Br^-] = s^2 = 5 \cdot 10^{-13}$.

3.7.
$$PbSO_4 \rightleftarrows Pb^{2+} + SO_4^{2-}$$
La echilibru în soluția saturată de $PbSO_4$:
$$[Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] = s.$$
Dar:
$$K_{ps} = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = s^2,$$
$$s = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,3 \cdot 10^{-8}} = 1,14 \cdot 10^{-4} \text{ moli/l}.$$

3.8.
$$Ag_2CrO_4 \rightleftarrows 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$$
Din eclilibrul chimic se observă că fiecare mol de Ag_2CrO_4 dizolvat, produce 2 moli Ag^+ și 1 mol CrO_4^{2-}. Deci:
$$[CrO_4^{2-}] = \frac{[Ag^+]}{2} = \frac{1,7 \cdot 10^{-4}}{2} = 0,85 \cdot 10^{-4} \text{ moli/l}.$$
Atunci:
$$K_{ps} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = (1,7 \cdot 10^{-4})^2 (0,85 \cdot 10^{-4}).$$
$$K_{ps} = 2,4 \cdot 10^{-12}.$$

3.9.
$$Ag_3PO_4 \rightleftarrows 3Ag^+ + PO_4^{3-}$$
Dacă în 50 cm³ soluție se găsesc $3,25 \cdot 10^{-4}$ g Ag_3PO_4
în 1 000 cm³ x
$$x = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}.$$
$$m = \frac{6,5 \cdot 10^{-3}}{418,7} = 1,55 \cdot 10^{-5} \text{ moli/l} = s.$$
Fiecare mol de Ag_3PO_4 produce 1 mol PO_4^{3-} și 3 moli Ag^+.
Atunci: $[PO_4^{3-}] = s = 1,55 \cdot 10^{-5}$ moli/l.
$$[Ag^+] = 3[PO_4^{3-}] = 3s = 3 \cdot 1,55 \cdot 10^{-5} = 4,65 \cdot 10^{-5} \text{ moli/l}.$$
$$K_{ps} = [Ag^+]^3[PO_4^{3-}] = (4,65 \cdot 10^{-5})^3(1,55 \cdot 10^{-5}) = s^4.$$
$$K_{ps} = 1,6 \cdot 10^{-18}.$$

3.10. 1)

$$[Cd^{2+}] = [CO_3^{2-}] = s.$$
$$K_{ps} = [Cd^{2+}][CO_3^{2-}] = s^2 = 6 \cdot 10^{-12}.$$
$$s = \sqrt{6 \cdot 10^{-12}} = 2,45 \cdot 10^{-6} \text{ moli/l.}$$
$$\frac{2,45 \cdot 10^{-6}}{172} = 1,42 \cdot 10^{-8} \text{ g/l.}$$

2)

$$[CO_3^{2-}] = s.$$
$$[Ag^+] = 2s.$$
$$K_{ps} = [Ag^+]^2[CO_3^{2-}] = (2s)^2 \cdot s = 4s^3 = 6 \cdot 10^{-12}.$$
$$s = \sqrt[3]{1,5 \cdot 10^{-12}} = 1,14 \cdot 10^{-4} \text{ moli/l.}$$
$$\frac{1,14 \cdot 10^{-4}}{276} = 4,15 \cdot 10^{-7} \text{ g/l.}$$

Deși $CdCO_3$ și Ag_2CO_3 au aproximativ aceeași constantă a produsului de solubilitate, solubilitatea lor în moli/l sau g/l diferă destul de mult. Solubilitatea molară a Ag_2CO_3 este aproximativ de 50 de ori mai mare decît a $CdCO_3$, iar solubilitatea în g/l de aproximativ 30 de ori. Această diferență se datorește expresiilor K_{ps} diferite.

3.11.

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$$
$$[Cl^-] = \frac{K_{ps}}{[Ag^+]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{3 \cdot 10^{-3}} = 6 \cdot 10^{-8} \text{ moli/l.}$$

Pentru a începe precipitarea ionilor Ag^+ din soluția $3 \cdot 10^{-3}$ moli/l trebuie ca în soluție: $[Cl^-] > 6 \cdot 10^{-8}$ moli/l.

3.12.

$$mB^{n+} + nA^{m-} \rightleftharpoons B_nA_m \downarrow$$
$$K_{ps} = [B^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n.$$

a)

1) Soluție nesaturată: $[B^{n+}]^m \times [A^{m-}]^n < K_{ps}$.
2) Soluție saturată: $[B^{n+}]^m \times [A^{m-}]^n = K_{ps}$.
3) Soluție suprasaturată: $[B^{n+}]^m \times [A^{m-}]^n > K_{ps}$.

b)

1) Precipitatul se formează numai atunci cînd soluția este *suprasaturată* și deci produsul:
$$[B^{n+}]^m \times [A^{m-}]^n > K_{ps}.$$
2) Nu se formează precipitat, sau, dacă acesta se adaugă în sistem, se produce dizolvarea precipitatului atunci cînd soluția este *nesaturată* și deci, produsul:
$$[B^{n+}]^m \times [A^{m-}]^n < K_{ps}.$$

Procesele descrise la pct. 1) și 2) se produc pînă cînd produsul:
$$[B^{n+}]^m \times [A^{m-}]^n = K_{ps},$$
iar soluția devine *saturată* cu compusul B_nA_m.

3.13.

$$CaCl_2 + K_2CO_3 \rightleftharpoons CaCO_3 \downarrow + 2KCl$$

sau:

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3 \downarrow$$

Pentru formarea precipitatului de $CaCO_3$ trebuie ca soluția să devină saturată în $CaCO_3$. Atunci:

$$[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 8,7 \cdot 10^{-9}.$$

De unde, concentrația molară maximă de ioni Ca^{2+}, admisă în soluție, fără a avea loc precipitarea, este:

$$[Ca^{2+}] = \frac{8,7 \cdot 10^{-9}}{1 \cdot 10^{-3}} = 8,7 \cdot 10^{-6} \text{ moli/l.}$$

Deoarece dintr-un mol de $CaCl_2$ se obține un mol de Ca^{2+}, rezultă că, numărul de moli de $CaCl_2$ ce pot fi dizolvați într-un litru de soluție este $8,7 \cdot 10^{-6}$. Aceasta corespunde la o cantitate de $CaCl_2$ ce poate fi dizolvată într-un litru de soluție de K_2CO_3 $10^{-3}m$:

$$CaCl_2 < 8,7 \cdot 10^{-6} \cdot 111 = 9,66 \cdot 10^{-4} \simeq 0,001 \text{ g.}$$

3.14. *a)* Întrucît soluția respectivă conține toate halogenurile într-o aceeași concentrație molară (0,01*m*) prima halogenură de argint care va precipita va fi AgI deoarece are cea mai mică constantă a produsului de solubilitate. Deci: NaX = NaI.

b) Pentru începerea precipitării este necesar ca soluția să se satureze cu AgI. Atunci produsul ionic:

$$[Ag^+] \cdot [I^-] = 8 \cdot 10^{-17},$$

$$\text{de unde: } [Ag^+] = \frac{8 \cdot 10^{-17}}{10^{-2}} = 8 \cdot 10^{-15} \text{ moli/l.}$$

Deci, concentrația minimă de Ag^+ necesară precipitării iodurii de argint este $8 \cdot 10^{-15}$ moli/l. Întrucît $AgNO_3$ este o sare total ionizată (electrolit tare), rezultă:

$$c_{AgNO_3} = [Ag^+] = 8 \cdot 10^{-15} \text{ moli/l.}$$

3.15. K_{ps}

$$Ni^{2+} + S^{2-} \rightleftarrows NiS \downarrow$$

Precipitatul de NiS nu apare pînă cînd concentrația $[S^{2-}]$ nu este suficient de mare încît produsul ionic:

$$[Ni^{2+}] \cdot [S^{2-}] > 1 \cdot 10^{-22}.$$

Rezultă că:

$$[S^{2-}] = \frac{1 \cdot 10^{-22}}{1 \cdot 10^{-2}} = 1 \cdot 10^{-20} \text{ moli/l.}$$

Deci, concentrația în ioni S^{2-} pentru precipitarea Ni^{2+}, trebuie să fie:

$$[S^{2-}] > 1 \cdot 10^{-20} \text{ moli/l.}$$

3.16.
$$Pb(NO_3)_2 + 2KCl \rightleftarrows PbCl_2 \downarrow + 2KNO_3$$

Pentru a se forma precipitatul trebuie ca soluția să fie saturată cu $PbCl_2$.
În soluție saturată:

$$[Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 = 1 \cdot 10^{-4}.$$

Dacă în soluția rezultată după amestecare, produsul:

$$[Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 > 1 \cdot 10^{-4},$$

se formează precipitat, care, consumă excesul de ioni Pb^{2+} și Cl^- astfel încît K_{ps} să rămînă constant.

De asemenea, dacă în soluția rezultată după amestecare, produsul:

$$[Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 < 1 \cdot 10^{-4}$$

nu se va forma precipitat.

Întrucît volumul final al soluției, după amestecarea celor două volume inițiale (egale) duce la diluarea la jumătate a celor două componente ale soluției, concentrațiile finale vor fi:

$$[Pb^{2+}] = [Cl^-] = 0{,}5 \cdot 10^{-2}.$$

Atunci:

$$[Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 = (5 \cdot 10^{-3}) \cdot (5 \cdot 10^{-3})^2 = (5 \cdot 10^{-3})^3 = 1{,}25 \cdot 10^{-7}.$$

Deoarece $1{,}25 \cdot 10^{-7} \ll 1 \cdot 10^{-4}$, rezultă că în cazul prezentat nu se va putea forma precipitatul de clorură de plumb.

3.17. Pentru soluția saturată de AgCl:

$$K_{ps} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 2{,}8 \cdot 10^{-10}.$$

Dar: $[Ag^+] = [Cl^-]$, atunci:

$$[Ag^+]^2 = 2{,}8 \cdot 10^{-10},$$

$$[Ag^+] = \sqrt{2{,}8 \cdot 10^{-10}} = 1{,}67 \cdot 10^{-5} \text{ moli/l.}$$

Pentru soluția saturată de AgBr:

$$K_{ps} = [Ag^+] \cdot [Br^-] = 5{,}2 \cdot 10^{-13};$$

$$[Ag^+] = [Br^-],$$

$$[Ag^+]^2 = 5{,}2 \cdot 10^{-13},$$

$$[Ag^+] = \sqrt{5{,}2 \cdot 10^{-13}} = 7{,}21 \cdot 10^{-7} \text{ moli/l.}$$

După amestecarea celor două soluții:

$$[Ag^+] = 1{,}67 \cdot 10^{-5} + 7{,}21 \cdot 10^{-7} = 1{,}74 \cdot 10^{-5} \text{ moli/2 l.}$$

$$[Ag^+] = \frac{1{,}74}{2} \cdot 10^{-5} \text{moli/l},$$

$$[Cl^-] = \frac{1{,}67}{2} \cdot 10^{-5} \text{moli/l},$$

$$[Br^-] = \frac{7{,}21}{2} \cdot 10^{-7} \text{ moli/l.}$$

Atunci, după amestecare:

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = \frac{1{,}74}{2} \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1{,}67}{2} \cdot 10^{-5} = 0{,}73 \cdot 10^{-10}.$$

$$[Ag^+] \cdot [Br^-] = \frac{1{,}74}{2} \cdot 10^{-5} \times \frac{7{,}21}{2} \cdot 10^{-7} = 3{,}14 \cdot 10^{-12}.$$

Se observă, că după amestecarea celor două soluții, produsul:

$$[Ag^+] \cdot [Br^-] > K_{ps},$$

ceea ce duce la apariția precipitatului de AgBr.
Este deci, corectă afirmația **3**.

3.18. Pentru a se alege răspunsul corect trebuie să se calculeze pentru fiecare sare în parte, concentrația minimă de ioni Ag^+ necesară precipitării sărurilor de argint respective. Sărurile de potasiu sînt total ionizate în soluției.

1)

$$Ag^+ + CN^- \rightleftarrows AgCN \downarrow$$

$$[Ag^+] \cdot [CN^-] = 1{,}6 \cdot 10^{-14};$$

$$[Ag^+] = \frac{1{,}6 \cdot 10^{-14}}{1{,}6 \cdot 10^{-10}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ moli/l.}$$

2)

$$2Ag^+ + C_2O_4^{2-} \rightleftarrows Ag_2C_2O_4 \downarrow$$

$$[Ag^+]^2 \cdot [C_2O_4^{2-}] = 8{,}9 \cdot 10^{-12};$$

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{8{,}9 \cdot 10^{-12}}{8{,}9 \cdot 10^{-2}}} = \sqrt{10^{-10}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ moli/l.}$$

3)

$$3Ag^+ + PO_4^{3-} \rightleftarrows Ag_3PO_4 \downarrow$$

$$[Ag^+]^3 \cdot [PO_4^{3-}] = 2 \cdot 10^{-21};$$

$$[Ag^+] = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot 10^{-21}}{2 \cdot 10^{-6}}} = \sqrt[3]{1 \cdot 10^{-15}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ moli/l.}$$

Sarea care precipită prima este cea care necesită cea mai mică concentrație de ioni Ag^+. Vor precipita mai întîi $Ag_2C_2O_4$ împreună cu Ag_3PO_4, apoi AgCN.
Deci, corect este răspunsul *e*.

3.19. 1°. *a)* $Al(OH)_3 \rightleftarrows Al^{3+} + 3OH^-$; $K_{ps} = [Al^{3+}] \cdot [OH^-]^3 = 5 \cdot 10^{-33}$.

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{[Al^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{5 \cdot 10^{-33}}{10^{-5}}} = 7{,}9 \cdot 10^{-10}.$$

Dar:

$$pOH = -\lg[OH^-] = 9{,}10,$$

iar:

$$pH = 14 - 9{,}10 = 4{,}90.$$

b) $Mg(OH)_2 \rightleftarrows Mg^{2+} + 2\ OH^-$; $K_{ps} = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 1 \cdot 10^{-11}$.

$$s = [Mg^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[OH^-]^2} = \frac{1 \cdot 10^{-11}}{(7{,}9 \cdot 10^{-10})^2} = 1{,}6 \cdot 10^7 \text{ moli/l.}$$

2°. Așa cum se poate constata de la punctul 1°, la $pH = 4,9$, cînd precipitarea hidroxidului de aluminiu este practic totală, solubilitatea hidroxidului de magneziu este foarte mare. Acest lucru face posibilă eliminarea hidroxidului de magneziu din precipitatul de hidroxid de aluminiu, printr-o simplă spălare a precipitatului cu o soluție slab acidă ($pH \sim 5$).

3.20. *a)* ionului comun.

b) În cazul echilibrului:

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

în soluție apoasă, concentrațiile ionilor Ag^+ și Cl^- trebuie să fie egale. Dacă se adaugă o cantitate suplimentară de ioni Ag^+, aceștia vor favoriza deplasarea echilibrului către stînga, consumînd o mai mare cantitate de ioni Ag^+ la echilibru, și formînd astfel noi cantități de precipitat de AgCl. Aceasta are ca efect o dizolvare într-o proporție mai mică a AgCl.

Același efect produce și adăugarea în soluție a unor cantități suplimentare de ioni Cl^-.

3.21. *a)* În general precipitatele sînt *mai solubile* în apă decît în prezența unui *ion comun* cu ionii componenți ai precipitatului.

b)

$$CaF_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$$

Din fiecare mol de CaF_2 rezultă un mol Ca^{2+} și 2 moli F^-.

Deci:

$$[Ca^{2+}] = \frac{[F^-]}{2} = s;$$

$$[F^-] = 2\ s.$$

1)
$$K_{ps} = [Ca^{2+}] \cdot [F^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4 \cdot 10^{-11},$$

de unde:

$$s = \sqrt[3]{10^{-11}} = 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ moli/l}.$$

2) În prezența a 0,01 moli/l $CaCl_2$,

$$[Ca^{2+}] = s + 0,01;$$

$$[F^-] = 2\ s;$$

iar:

$$K_{ps} = [Ca^{2+}] \cdot [F^-]^2 = (s + 0,01) \cdot 4\ s^2 = 4 \cdot 10^{-11}.$$

Dacă compusul este foarte puțin solubil, cum este cazul CaF_2, $s \ll 0,01$ și poate fi neglijată față de 0,01.

Atunci:

$$0,01 \cdot 4\ s^2 = 4 \cdot 10^{-11}; \quad s^2 = 10^{-9};$$

$$s = \sqrt{10^{-9}} = 3,16 \cdot 10^{-5} \text{ moli/l}.$$

3) În prezența a 0,01 moli/l NaF:

$$[Ca^{2+}] = s;$$

$$[F^-] = 2\ s + 0,01;$$

iar:

$$K_{ps} = [Ca^{2+}] \cdot [F^-]^2 = s(2\ s + 0,01)^2 = 4 \cdot 10^{-11}.$$

Deoarece $2\ s \ll 0,01$:

$$s \cdot 10^{-4} = 4 \cdot 10^{-11}; \ s = 4 \cdot 10^{-7} \text{ moli/l}.$$

Deci, se poate constata că solubilitatea CaF_2 în apă este de aproximativ 10 ori mai mare decît $CaCl_2$ 0,01*m* și de aproximativ 1 000 de ori mai mare decît în NaF 0,01*m*.

3.22.

$$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$

a) În apă:

$$[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = s.$$

$$K_{ps} = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-10};$$

$$s^2 = 1 \cdot 10^{-10}; \ s = 1 \cdot 10^{-5} \text{ moli/l}.$$

b) În $BaCl_2$ 0,02 *m*

$$[SO_4^{2-}] = s;$$
$$[Ba^{2+}] = s + 0,02 \simeq 0,02 \text{ (v. valoarea lui } s \text{ de la punctul } a));$$
$$[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-10};$$
$$0,02\ s = 1 \cdot 10^{-10};\ s = 5 \cdot 10^{-9} \text{ moli/l.}$$

c) În Na_2SO_4 0,01 *m*:

$$[Ba^{2+}] = s;$$
$$[SO_4^{2-}] = s + 0,01 \simeq 0,01;$$
$$[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-10};$$
$$0,01\ s = 1 \cdot 10^{-10};\ s = 1 \cdot 10^{-8} \text{ moli/l.}$$

Deci, micșorarea solubilității sulfatului de bariu are loc în ordinea situațiilor:

$$(b) < (c) < (a).$$

3.23.
$$CaSO_4 \rightleftarrows Ca^{2+} + SO_4^{2-}$$

La echilibru::

$$[Ca^{2+}] = s;$$
$$[SO_4^{2-}] = s + 0,02;$$
$$[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 6 \cdot 10^{-5};$$
$$s \cdot (s + 0,02) = 6 \cdot 10^{-5}.$$

Dacă se neglijează *s* în comparație cu 0,02:

$$0,02\ s = 6 \cdot 10^{-5};$$
$$s = 3 \cdot 10^{-3} \text{ moli/l.}$$
$$\frac{3 \cdot 10^{-3}}{136} = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ g/l.}$$

1 000 cm^3 sol. conțin dizolvate $2,2 \cdot 10^{-5}$ g $CaSO_4$
250 x

$$x = \frac{250 \cdot 2,5 \cdot 10^{-5}}{1\,000} = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ g } CaSO_4.$$

3.24. *a)* scade;

b)
$$AgCl \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-; \quad K_{ps} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1 \cdot 10^{-10};$$
$$s = [Ag^+] = [Cl^-];\ s(s + C_{KCl}) = 1 \cdot 10^{-10}.$$

1) În absența KCl, avem: $s^2 = 1 \cdot 10^{-10}$; $s = 10^{-5}$.

Întrucît $s \ll c_{KCl}$, se poate neglija *s*. Atunci $s = \dfrac{1 \cdot 10^{-10}}{C_{KCl}}$;

2) $s = \dfrac{1 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-4}} = 1 \cdot 10^{-6}$;

3) $s = 5 \cdot 10^{-7}$;

4) $s = 2,5 \cdot 10^{-7}$;

5) $s = 1,67 \cdot 10^{-7}$;

6) $s = 1,25 \cdot 10^{-7}$;

7) $s = 1 \cdot 10^{-7}$.

c) V. figura R-3.1.

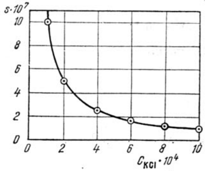


Fig. R-3.1. Curba solubilității AgCl sub influența clorurii de potasiu.

Solubilitate.

3.25. *a)* mărire;

b) Faptul că la concentrații mari ale ionului comun, $C_{Cl^-} > 10^{-2}$ ($\lg C_{Cl^-} > -2$), solubilitatea (sau lg*s*) crește neașteptat, se datorește formării de combinații complexe solubile dintre care cea mai stabilă este $[AgCl_2]^-$:

$$AgCl + Cl^- \rightleftarrows [AgCl_2]^-$$

La concentrații foarte mari de ioni Cl^- este posibilă solubilizarea totală a AgCl prin formarea complecșilor superiori $[AgCl_3]^{2-}$ și $[AgCl_4]^{3-}$.

c) Excesul de reactiv (Cl^-), folosit pentru precipitarea ionilor Ag^+, nu trebuie să depășească $10^{-3} - 10^{-2}$ moli/l, cînd solubilitatea AgCl este minimă (v. fig. 3.2.).

3.26. a)

$$\begin{array}{l} Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl; \\ AgCl + Cl^- \rightleftarrows AgCl_2^- \\ \hline Ag^+ + 2Cl^- \rightleftarrows AgCl_2^- \end{array} \qquad K_{ps} = [Ag^+] \cdot [Cl^-]^2. \quad K = \frac{[Ag^+][Cl^-]^2}{[AgCl_2^-]}.$$

b) Solubilitatea s a clorurii de argint este dată de suma concentrațiilor tuturor formelor sub care se găsește argintul în soluție:

$$s = [Ag^+] + [AgCl_2^-],$$

sau funcție de constanta de instabilitate a complexului $AgCl_2^-$:

$$s = [Ag^+] + \frac{[Ag^+][Cl^-]^2}{K} = [Ag^+]\left(1 + \frac{[Cl^-]^2}{K}\right).$$

Dar concentrația $[Ag^+]$ este dictată în soluție, de constanta produsului de solubilitate. Atunci:

$$s = \frac{K_{ps}}{[Cl^-]}\left(1 + \frac{[Cl^-]^2}{K}\right).$$

c)

$$\frac{ds}{d[Cl^-]} = -\frac{K_{ps}}{[Cl^-]^2} + \frac{K_{ps}}{K} = 0; \quad \frac{K_{ps}}{K} = \frac{K_{ps}}{[Cl^-]^2};$$

de unde: $[Cl^-] = \sqrt{K} = \sqrt{1,9 \cdot 10^{-5}} = 4,35 \cdot 10^{-3}$ moli/l;

$$\lg 4,35 \cdot 10^{-3} = -2,36.$$

Această valoare corespunde bine cu minimul curbei de solubilitate din figura 3.2., arătînd o bună concordanță cu datele experimentale.

3.27. a)

$$\begin{array}{l} Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl\downarrow; \\ AgCl\downarrow + 2NH_3 \rightleftarrows Ag(NH_3)_2^+ + Cl^- \\ \hline Ag^+ + 2NH_3 \rightleftarrows Ag(NH_3)_2^+; \end{array}; \qquad K_{ps} = [Ag^+] \cdot [Cl^-]. \quad K = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}.$$

b) Solubilitatea va fi dată de suma tuturor formelor sub care se găsește argintul în soluție:

$$s = [Ag^+] + [Ag(NH_3)_2^+],$$

sau funcție de K:

$$s = [Ag^+] + \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{K} = [Ag^+]\left(1 + \frac{[NH_3]^2}{K}\right).$$

Dar: $[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[Cl^-]}$, atunci;

$$s = \frac{K_{ps}}{[Cl^-]}\left(1 + \frac{[NH_3]^2}{K}\right).$$

Întrucît $[Cl^-] = s$

$$s^2 = K_{ps}\left(1 + \frac{[NH_3]^2}{K}\right);$$

$$s = \sqrt{K_{ps}}\sqrt{1 + \frac{[NH_3]^2}{K}}.$$

c) V. figura. R-3.3.

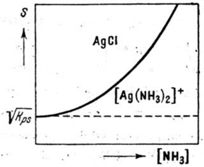


Fig. R-3.3. Curba solubilității AgCl în amoniac.

3.28.
$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightleftarrows Zn(OH)_2\downarrow; \qquad K_{ps} = [Zn^{2+}]\cdot[OH^-]^2.$$
$$Zn^{2+} + 4OH^- \rightleftarrows [Zn(OH)_4]^{2-}$$
$$Zn^{2+} + 4OH^- \rightleftarrows [Zn(OH)_4]^{2-}$$
$$K_4 = \frac{[Zn^{2+}][OH^-]^4}{[Zn(OH)_4^{2-}]} = 2{,}2\cdot 10^{-15}.$$

a)
$$s = [Zn^{2+}] = \frac{[OH^-]}{2}.$$

1) Pentru $C_{OH^-} = 0$ avem de-a face cu solubilitatea $Zn(OH)_2$ în apă pură, care este dictată de produsul de solubilitate K_{ps}:
$$[Zn^{2+}]\cdot[OH^-]^2 = \frac{[OH^-]}{2}\cdot[OH^-]^2 = 7{,}1\cdot 10^{-18};$$
$$[OH^-] = \sqrt[3]{2\cdot 7{,}1\cdot 10^{-18}} = 2{,}42\cdot 10^{-6};$$
$$pOH = -\lg[OH^-] = 5{,}62;\ pH = 14 - pOH = 8{,}38;$$
$$s = \frac{[OH^-]}{2} = \frac{2\cdot 42\cdot 10^{-6}}{2} = 1{,}21\cdot 10^{-6}\ \text{moli/l};\ \lg s = -5{,}92.$$

2) Solubilizarea unei părți din $Zn(OH)_2$ în prezența unui exces de ioni OH^-, se datorește echilibrului de formare al hidroxocomplexului $[Zn(OH)_4]^{2-}$ caracterizat de constanta de instabilitate $K_4 = 2{,}2\cdot 10^{-15}$.

În acest caz solubilitatea s, va fi dată de suma:
$$s = [Zn^{2+}] + [Zn(OH)_4^{2-}].$$

Dar din constanta K_4:
$$[Zn(OH)_4^{2-}] = \frac{[Zn^{2+}]\cdot[OH^-]^4}{K_4},$$

iar din constanta K_{ps}:
$$[Zn^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[OH^-]^2}.$$

Rezultă:
$$s = \frac{K_{ps}}{[OH^-]^2}\left(1 + \frac{[OH^-]^4}{K_4}\right).$$

Dar:
$$[OH^-] = 2\ s,$$

atunci:
$$s^3 = \frac{K_{ps}}{2^2}\left(1 + \frac{[OH^-]^4}{K_4}\right),$$

iar:
$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{2^2}}\cdot\sqrt[3]{1 + \frac{[OH^-]^4}{K_4}}.$$

Întrucît $Zn(OH)_2$ este o bază slabă putem considera $[OH^-] = C_{OH^-}$.

Pentru $C_{OH^-} = 10^{-5}$:
$$[OH^-] = 10^{-5};\ pOH = 5;\ pH = 14 - pOH = 9.$$
$$s = \sqrt[3]{\frac{7{,}1\cdot 10^{-18}}{4}}\cdot\sqrt[3]{1 + \frac{10^{-20}}{2{,}2\cdot 10^{-15}}} =$$
$$= \sqrt[3]{1{,}77\cdot 10^{-18}}\cdot\sqrt[3]{1 + 4{,}5\cdot 10^{-6}}$$
$$s = 1{,}21\cdot 10^{-6}\ \text{moli/l};\ \lg s = -5{,}92.$$

Se observă, că pentru concentrații mici ale OH^-, cel de-al doilea radical este aproximativ 1.

3) $C_{OH^-} = 10^{-4} = [OH^-];\ pOH = 4;\ pH = 14 - pOH = 10.$

$$s = \sqrt[3]{\frac{7,1 \cdot 10^{-18}}{4}} \cdot \sqrt[3]{1 + 4,5\frac{10^{-16}}{10^{-15}}} = 1,21 \cdot 10^{-6} \cdot \sqrt[3]{1 + 4,5 \cdot 10^{-1}};$$

$$s = 1,21 \cdot 10^{-6} \cdot 1,13 = 1,36 \cdot 10^{-6} \text{ moli/l};$$

$$\lg s = -5,87.$$

4) $$C_{OH^-} = 10^{-3};\ pOH = 3;\ pH = 11.$$

$$s = 1,21 \cdot 10^{-6} \cdot \sqrt[3]{1 + 4,5\frac{10^{-12}}{10^{-15}}} = 1,21 \cdot 10^{-6} \cdot \sqrt[3]{1+4 \cdot 10^3}.$$

Se observă, că pentru concentrații mari ale ionilor OH^- sub radical se poate neglija valoarea 1.

$$s = 1,21 \cdot 10^{-6} \cdot 16,5 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ moli/l}.$$

$$\lg s = -4,70.$$

5) $$C_{OH^-} = 10^{-2};\ pOH = 2;\ pH = 12.$$

$$s = 1,21 \cdot 10^{-6} \cdot \sqrt[3]{1 + 4,5\frac{10^{-8}}{10^{-15}}} = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ moli/l};$$

$$\lg s = -3,37.$$

6) $$C_{OH^-} = 10^{-1};\ pOH = 1;\ pH = 13.$$

$$s = 1,21 \cdot 10^{-6} \cdot \sqrt[3]{4,5\frac{10^{-4}}{10^{-15}}} = 9,27 \cdot 10^{-3} \text{ moli/l};$$

$$\lg s = -2,03.$$

b) Fig. R-3.4.

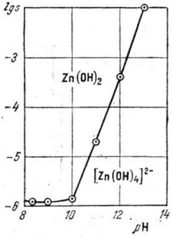


Fig. R-3.4. Curba solubilității $Zn(OH)_2$ în mediu bazic.

3.29. **1°.** *a)* $Al^{3+} + 6\ OH^- \rightleftarrows Al(OH)_6^{3-}$

$$K_6 = \frac{[Al^{3+}] \cdot [OH^-]^6}{[Al(OH)_6^{3-}]}.$$

b) $$s = \sqrt[m+1]{\frac{K_{ps}}{m^m}} = \textit{Constant}.$$

2°. *a)* Dreapta punctată arată o valoare constantă a solubilității dată de relația:

$$s = \sqrt[4]{\frac{K_{ps}}{3^3}} = \textit{Constant} \text{ (v. și punctul 1°. b)}$$

b) $$s = \sqrt[4]{\frac{K_{ps}}{3^3}} = \sqrt[4]{\frac{5 \cdot 10^{-33}}{27}} = \sqrt[4]{1,85 \cdot 10^{-34}};$$

$$s = 3,69 \cdot 10^{-9} \text{ moli/l}.$$

3.30. *a)* $BA \rightleftarrows B^+ + A^-$; $K_{ps} = [B^+] \cdot [A^-]$.

$A^- + H_3O^+ \rightleftarrows HA + H_2O$; $K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$.

b) $$s = [B^+] = [A^-] + [HA] = [A^-] + \frac{[H_3O^+][A^-]}{K_a};$$

$$\text{dar } [A^-] = \frac{K_{ps}}{[B^+]} = \frac{K_{ps}}{s}.$$

Atunci:

$$s = [A^-]\left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}\right) = \frac{K_{ps}}{s}\left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}\right).$$

$$s^2 = K_{ps} \cdot \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}\right).$$

$$s = \sqrt{K_{ps}} \times \sqrt{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}}.$$

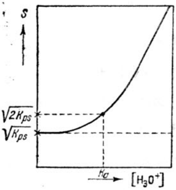


Fig. R-3.6. Puncte semnificative pe curba de solubilitate în funcție de aciditatea soluției.

c) Din ultima relație de la punctul ***b)*** se observă că solubilitatea s este o funcție de concentrația ionilor H_3O^+.

Pentru $[H_3O^+] \ll K_a$, cel de-al **doilea** radical devine egal cu **1**, iar:

$$s = \sqrt{K_{ps}} = Constant.$$

Aceasta corespunde liniei punctate din figura R-3.6.

Pentru $[H_3O^+] = K_a$,

$$s = \sqrt{2\,K_{ps}}.$$

Pentru $[H_3O^+] > K_a$:

$$s > \sqrt{2\,K_{ps}}.$$

3.31. Pentru calculul solubilității molare al fiecărei sări se utilizează relația (v. problema **3.30.**):

$$s = \sqrt{K_{ps}} \times \sqrt{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}}.$$

Dacă $pH = 7$; $[H_3O^+] = 10^{-7}$.

1) $s = \sqrt{1{,}5 \cdot 10^{-14}} \times \sqrt{1 + \frac{10^{-7}}{6{,}7 \cdot 10^{-10}}} = 3{,}87 \cdot 10^{-6}$ moli/l.

2) $s = \sqrt{1{,}1 \cdot 10^{-12}} \times \sqrt{1 + \frac{10^{-7}}{1{,}4 \cdot 10^{-1}}} = 1{,}05 \cdot 10^{-6}$ moli/l.

3) $s = \sqrt{3{,}5 \cdot 10^{-4}} \times \sqrt{1 + \frac{10^{-7}}{2{,}3 \cdot 10^{-7}}} = 2{,}24 \cdot 10^{-2}$ moli/l.

Deci, ordinea solubilității este:

$$AgCNO > AgCN > AgNCS$$

b) Cînd $pH = pK_a$, $([H_3O^+] = K_a)$ relația solubilității devine:

$$s = \sqrt{2 \cdot K_{ps}}.$$

1) Pentru AgCN, $s = \sqrt{2 \cdot 1{,}5 \cdot 10^{-14}} = 1{,}73 \cdot 10^{-7}$.

2) Pentru AgCNO, $s = \sqrt{2 \cdot 1{,}1 \cdot 10^{-12}} = 1{,}48 \cdot 10^{-6}$.

3) Pentru AgCNO, $s = \sqrt{2 \cdot 3{,}5 \cdot 10^{-4}} = 2{,}65 \cdot 10^{-2}$.

Atunci ordinea solubilității va fi:

$$AgCNO > AgNCS > AgCN.$$

3.32. *a) 1)* $CaC_2O_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$

$$K_{ps} = [Ca^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}] = 2{,}1 \cdot 10^{-9}.$$

2) $C_2O_4^{2-} + H_3O^+ \rightleftharpoons HC_2O_4^- + H_2O$

$$k_{a_2} = \frac{[H_3O^+] \cdot [C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]} = 5{,}4 \cdot 10^{-5}.$$

3) $HC_2O_4^- + H_3O^+ \rightleftharpoons H_2C_2O_4 + H_2O$

$$k_{a_1} = \frac{[H_3O^+] \cdot [HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = 5{,}6 \cdot 10^{-2}.$$

$$s = [Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4].$$

Dar:

$$[HC_2O_4^-] = \frac{[H_3O^+] \cdot [C_2O_4^{2-}]}{k_{a_2}},$$

iar:

$$[H_2C_2O_4] = \frac{[H_3O^+] \cdot [HC_2O_4^-]}{k_{a_1}} = \frac{[H_3O^+]^2 \cdot [C_2O_4^{2-}]}{k_{a_1} \cdot k_{a_2}}.$$

Atunci:

$$s = [C_2O_4^{2-}] + \frac{[H_3O^+] \cdot [C_2O_4^{2-}]}{k_{a_2}} + \frac{[H_3O^+]^2 \cdot [C_2O_4^{2-}]}{k_{a_1} \cdot k_{a_2}};$$

$$s = [C_2O_4^{2-}]\left(1 + \frac{[H_3O^+]}{k_{a_2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{k_{a_1} \cdot k_{a_2}}\right);$$

$$s = \frac{K_{ps}}{[Ca^{2+}]}\left(1 + \frac{[H_3O^+]}{k_{a_2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{k_{a_1} \cdot k_{a_2}}\right);$$

$$s = \sqrt{K_{ps}} \times \sqrt{1 + \frac{[H_3O^+]}{k_{a_2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{k_{a_1} \cdot k_{a_2}}}.$$

b) Folosindu-se expresia finală de la punctul *a)* se calculează solubilitatea *s*, pentru fiecare valoare a *p*H-ului ($[H_3O^+] = 10^{-pH}$) trecută în tabel.

Spre exemplu, pentru *p*H = 1, $[H_3O^+] = 10^{-1}$.

$$s = \sqrt{2,1 \cdot 10^{-9}} \times \sqrt{1 + \frac{10^{-1}}{5,4 \cdot 10^{-5}} + \frac{(10^{-1})^2}{5,4 \cdot 10^{-5} \cdot 5,6 \cdot 10^{-2}}} =$$

$$= 4,58 \cdot 10^{-5} \times \sqrt{1 + 1,85 \cdot 10^3 + 3,31 \cdot 10^3} =$$

$$= 4,58 \cdot 10^{-5} \times \sqrt{5,16 \cdot 10^3} = 4,58 \cdot 10^{-5} \cdot 71,8;$$

$$s = 3,29 \cdot 10^{-3} \text{ moli/l.}$$

În mod asemănător făcîndu-se calculele și pentru celelalte valori ale *p*H-ului se completează tabelul astfel:

Nr. crt.	*p*H	$[H_3O^+]$	*s*, moli/l	lg *s*
1)	1	10^{-1}	$3,29 \cdot 10^{-3}$	– 2,48
2)	2	10^{-2}	$6,78 \cdot 10^{-4}$	– 3,17
3)	3	10^{-3}	$2,04 \cdot 10^{-4}$	– 3,69
4)	4	10^{-4}	$7,74 \cdot 10^{-5}$	– 4,11
5)	5	10^{-5}	$4,98 \cdot 10^{-5}$	– 4,30
6)	6	10^{-6}	$4,62 \cdot 10^{-5}$	– 4,34
7)	7	10^{-7}	$4,58 \cdot 10^{-5}$	– 4,34
8)	9	10^{-9}	$4,58 \cdot 10^{-5}$	– 4,34
9)	11	10^{-11}	$4,58 \cdot 10^{-5}$	– 4,34
10)	13	10^{-13}	$4,58 \cdot 10^{-5}$	– 4,34

c) 1) V. figura R-3.7.

Pentru *p*H > 6,

$$s = Constant = \sqrt{K_{ps}} = (K_{ps})^{1/2};$$

$$\lg s = \frac{1}{2} \lg K_{ps} = 4,34.$$

2) La *p*H = 6:

Pentru BaC_2O_4 ($K_{ps} = 1,1 \cdot 10^{-7}$):

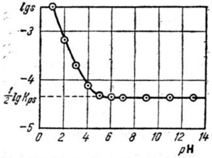


Fig. R-3.7. Curba de solubilitate a CaC_2O_4 în funcție de *p*H.

$$s = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-7}} \times \sqrt{1 + \frac{10^{-6}}{5,4 \cdot 10^{-5}} + \frac{(10^{-6})^2}{5,4 \cdot 10^{-5} \cdot 5,6 \cdot 10^{-2}}};$$

$$s = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-7}} \cdot 1,009 = 3,35 \cdot 10^{-4} \text{ moli/l.}$$

— Pentru SrC_2O_4 ($K_{ps} = 5,6 \cdot 10^{-8}$):

$s = \sqrt{5,6 \cdot 10^{-8}} \cdot 1,009 = 2,39 \cdot 10^{-4}$ moli/l.

Atunci, ordinea solubilității este:

$$BaC_2O_4 > SrC_2O_4 > CaC_2O_4.$$

3.33. Dacă se calculează solubilitatea sulfurilor respective pentru $pH = 3$ ($[H_3O^+] = 10^{-3}$), folosind relația:

$$s = \sqrt{K_{ps}} \times \sqrt{1 + \frac{[H_3O^+]}{k_{a_2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{k_{a_1} \cdot k_{a_2}}} \quad \text{(v. problema 3.32.)}$$

se obțin:

1) $s = 1,18 \cdot 10^{-5}$ moli/l;

2) $s = 8,27 \cdot 10^{-7}$ moli/l;

3) $s = 1,47 \cdot 10^{2}$ moli/l.

Se constată că la această valoare a pH-ului se precipită doar ZnS și CdS (care au o solubilitate extrem de mică). În aceste condiții, MnS este complet solubilă ($s = 1,47 \cdot 10^2$ moli/l) și nu precipită alături de celelalte sulfuri. Rezultă, că Mn^{2+} a fost pierdut pe parcursul analizei.

3.34. Pentru Ag_2S:

$$Ag_2S \rightleftarrows 2Ag^+ + S^{2-}; \qquad K_{ps} = [Ag^+]^2 \cdot [S^{2-}];$$

$$S^{2-} + H_3O^+ \rightleftarrows HS^- + H_2O; \quad k_{a_2} = \frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[HS^-]};$$

$$HS^- + H_3O^+ \rightleftarrows H_2S + H_2O; \quad k_{a_1} = \frac{[HS^-][H_3O^+]}{[H_2S]}.$$

$$s = [Ag^+]^2 = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] =$$
$$= [S^{2-}] + \frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{k_{a_2}} + \frac{[H_3O^+]^2[S^{2-}]}{k_{a_1} \cdot k_{a_2}} =$$
$$= \frac{K_{ps}}{[Ag^+]^2}\left(1 + \frac{[H_3O^+]}{k_{a_2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{k_{a_1} \cdot k_{a_2}}\right).$$

Dar:

$$[Ag^+]^2 = s^2.$$

Atunci:

$$s = \sqrt[3]{K_{ps}} \times \sqrt[3]{1 + \frac{[H_3O^+]}{k_{a_2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{k_{a_1} \cdot k_{a_2}}}.$$

Înlocuindu-se valorile constantelor și $[H_3O^+] = C_{HCl} = 10^{-1}\,m$, se obține:

$$s = 3,8 \cdot 10^{-11} \text{ moli/l.}$$

Pentru HgS, relația solubilității este:

$$s = \sqrt{K_{ps}} \times \sqrt{1 + \frac{[H_3O^+]}{k_{a_2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{k_{a_1} \cdot k_{a_2}}}.$$

(Pentru deducerea acesteia v. și problema 3.22.)

Înlocuindu-se constantele și $[H_3O^+]$, se obține:

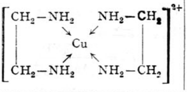
$$s = 1,2 \cdot 10^{-17} \text{ moli/l.}$$

RĂSPUNSURI LA CAPITOLUL 4

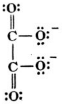
4.1. *1)* Fe^{2+}.
2) ionii CN^-.
3) $[Fe^{(II)}(CN)_6]^{4-}$.
4) ionii K^+.

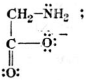
4.2. *1)* $(1+) + (2\times 0) = 1+$; *2)* $(2+) + (4\times 0) = 2+$;
3 $(2+) + (4\times 1-) = 2-$; *4)* $(1+) + (2\times 2-) = 3-$.

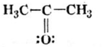
4.3.

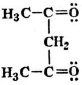
Nr. crt.	*Ion metalic central*	*Ligand*	*Ion complex*	*Nr. de coordinație*
1)	Ag^+	Cl^-	$[AgCl_2]^-$	2
2)	Cu^{2+}	NH_3	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	4
3)	Hg^{2+}	I^-	$[HgI_4]^{2-}$	4
4)	Fe^{3+}	CN^-	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	6
5)	Fe^{2+}	CN^-	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	6
6)	Sn^{4+}	$C_2O_4^{2-}$	$[Sn(C_2O_4)_3]^{2-}$	3
7)	Cu^{2+}	CH_2-NH_2 / CH_2-NH_2		2

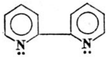
4.4. Structura reactivilor propuși poate fi scrisă astfel, încît să se scoată în evidență electronii atomilor care pot forma legături chimice cu ionii metalici:

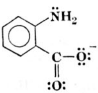
1) 

2) 

3) 

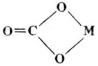
4) 

5) 

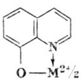
6) 

La fiecare dintre acești reactivi există două sau mai multe puncte de coordinare, cu excepția acetonei, *3*, care are un singur punct de coordinare și care, deci, nu poate forma chelați.

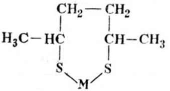
4.5. Dintre reactivii propuși, reactivul *2*, deși prezintă două puncte de coordinare (la $-OH$ și la N), datorită pozițiilor pe care le ocupă, acesta funcționează ca monodentat, **deci, nu** va forma un complex chelat. Pentru a afla care este cel mai stabil chelat, este necesar să se compare tipul heterociclurilor care se formează. În general ciclurile de 5 și 6 atomi sînt cele mai stabile.

1) 

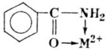
(Ciclu de 4 atomi)

3) 

(Ciclu de 5 atomi)

4) 

(Ciclu de 7 atomi)

5) 

(Ciclu de 4 atomi)

Cel mai stabil complex chelat va fi deci cel format cu reactivul *3*, care formează cu un singur ion metalic două cicluri de 5 atomi.

Trebuie de menționat, de asemenea, faptul că complecșii chelați care formează mai multe heterocicluri sînt mai stabili decît cei în care se formează doar unul singur.

4.6. total.

(*I*) $[Ag(NH_3)_2]\,Cl \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$

(*II*) $[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$

$$K_2 = \frac{[Ag^+][NH_3)^2]}{[Ag(NH_3)_2^+]};$$ *Constantă de instabilitate*

$$\frac{1}{K_2} = \beta_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2};$$ *Constantă de stabilitate (de formare)*

4.7. *1*) $Ag^+ + 2S_2O_3^{2-} \rightleftarrows [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$;

$$\beta_2 = \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}{[Ag^+][S_2O_3^{2-}]^2}.$$

2) $Ni^{2+} + 6NH_3 \rightleftarrows [Ni(NH_3)_6]^{2+}$;

$$\beta_6 = \frac{[Ni(NH_3)_6{}^{2+}]}{[Ni^{2+}](NH_3]^6}.$$

3) $[Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftarrows Fe^{3+} + 6CN^-$

$$K_6 = \frac{[Fe^{3+}][CN^-]^6}{[Fe(CN)_6{}^{3-}]}.$$

4) $[Zn(OH)_4]^{2-} \rightleftarrows Zn^{2+} + 4OH^-$;

$$K_4 = \frac{[Zn^{2+}][OH^-]^4}{[Zn(OH)_4^{2-}]}.$$

4.8. *a)* stabilă;

b) puțin stabilă.

4.9. $[HgI_4]^{2-} > [HgBr_4]^{2-} > [Hg(SCN)_4]^{2-} > [HgCl_4]^{2-}$.

4.10. *a)* Întrucît valorile indicate sînt extrem de mici, iar complecșii sînt deosebit de stabili, rezultă că avem de-a face cu *constantele de instabilitate ale complecșilor* respectivi.

b) $[Cd(CN)_4]^{2-} < [Zn(CN)_4]^{2-} < [Cu(CN)_4]^{3-} < [Hg(CN)_4]^{2-} < [Au(CN)_4]^{-}$.

4.11. *a)* *1)* $Cu^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)^{2+}$

$$k_1 = \frac{[Cu(NH_3)^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]}.$$

2) $Cu(NH_3)^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2^{2+}$

$$k_2 = \frac{[Cu(NH_3)_2^{2+}]}{[Cu(NH_3)^{2+}][NH_3]}.$$

3) $Cu(NH_3)_2^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_3^{2+}$

$$k_3 = \frac{[Cu(NH_3)_3^{2+}]}{[Cu(NH_3)_2^{2+}][NH_3]}.$$

4) $Cu(NH_3)_3^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}$

$$k_4 = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu(NH_3)_3^{2+}][NH_3]}.$$

b) Dacă se înmulțesc expresiile constantelor parțiale $k_1 \times k_2 \times k_3 \times k_4$, și se fac simplificările cuvenite, se obține:

$$k_1 \times k_2 \times k_3 \times k_4 = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4} = \beta_4.$$

c) *1)* $Cu^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)^{2+}$

$$\beta_1 = k_1 = \frac{[Cu(NH_3)^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]}.$$

2) $Cu^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2^{2+}$

$$\beta_2 = k_1 \times k_2 = \frac{[Cu(NH_3)_2^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^2}.$$

3) $Cu^{2+} + 3NH_3 \longrightarrow Cu(NH_3)_3^{2+}$

$$\beta_3 = k_1 \times k_2 \times k_3 = \frac{[Cu(NH_3)_3^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^3}.$$

4) $Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}$

$$\beta_4 = k_1 \times k_2 \times k_3 \times k_4 = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4}.$$

4.12. mare.

a) $Ag(NH_3)_2^+$.

b) Ag^+.

c) $Ag(NH_3)^+$, dar și $Ag(NH_3)_2^+$, deoarece stabilitatea acestuia este ceva mai mare decît a primului complex.

d) Ag^+, deoarece NH_3 este consumat în formarea complexului cu cel de al doilea ion metalic.

e) $Ag(NH_3)_2^+$ care este cel mai stabil dintre complecșii din soluție.

4.13. Datorită excesului mare de iodură de potasiu, în soluție, a avut loc formarea combinației complexe superioare a mercurului, ușor solubile:

$$Hg^{2+} + 4\,I^- \rightleftharpoons [Hg\,I_4]^{2-}$$

Pentru formarea precipitatului HgI_2, este necesar ca soluția de KI să fie foarte diluată și adăugată în picătură peste soluția care conține ioni Hg^{2+}.

4.14. $Cu(NH_3)_4^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3$

$$K_4 = \frac{[Cu^{2+}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4^{2+}]} = 2{,}6 \cdot 10^{-13}.$$

Soluția fiind puternic amoniacală și în mare exces față de $C_{Cu^{2+}}$:

$$C_{NH_3} \gg C_{Cu^{2+}},$$

$$[Cu(NH_3)_4^{2+}] \simeq C_{Cu^{2+}} = 5 \cdot 10^{-2} \quad \text{moli.l}^{-1};$$

$$[NH_3] \simeq C_{NH_3} = 4 \text{ moli.l}^{-1}.$$

Atunci:

$$2,6 \cdot 10^{-13} = \frac{[Cu^{2+}] \cdot 4^4}{5 \cdot 10^{-2}}.$$

De unde:

$$[Cu^{2+}] = \frac{2,6 \cdot 10^{-13} \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{256} = 5 \cdot 10^{-17} \text{ moli.l}^{-1}.$$

4.15. $Ag(NH_3)_2^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2\,NH_3$

$$K_2 = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = 6 \cdot 10^{-8}.$$

Datorită excesului mare de amoniac aproape întreaga cantitate de Ag^+ se va găsi sub forma complexului $Ag(NH_3)_2^+$.

Deci:

$$[Ag(NH_3)_2^+] \simeq C_{Ag^+} = C_{AgNO_3} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ moli. l}^{-1}.$$

Dat fiind că, numai o foarte mică parte din concentrația inițială a amoniacului, C_{NH_3}, s-a consumat pentru formarea complexului ($\sim 2 \times [Ag(NH_3)_2^+] = 2 \times 10^{-3}$moli. l^{-1}), concentrația la echilibru a amoniacului poate fi considerată ca neschimbată:

$$[NH_3] \simeq C_{NH_3} = 1 \text{ mol. l}^{-1}.$$

Atunci, înlocuindu-se, valorile în constanta de instabilitate, se obține:

$$6 \cdot 10^{-8} = \frac{[Ag^+] \cdot 1^2}{1 \cdot 10^{-3}}.$$

De unde: $[Ag^+] = 6 \cdot 10^{-8} \cdot 1 \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-11}$ moli. l^{-1}.

4.16. *a)* $Ag^+ + NH_3 \rightleftarrows Ag(NH_3)^+$

$$\beta_1 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+][NH_3]};$$

$$[Ag(NH_3)^+] = \beta_1 \times [Ag^+][NH_3].$$

Din problema **4.15**:

$$[Ag^+] = 6 \cdot 10^{-11} \text{ moli.l}^{-1};$$

$$[NH_3] = 1 \text{ mol. l}^{-1}.$$

Atunci:

$$[Ag(NH_3)^+] = 1,8 \cdot 10^3 \cdot 6 \cdot 10^{-11} \cdot 1 = 1,08 \cdot 10^{-7} \text{ moli.l}^{-1}.$$

Această valoare arată o concentrație neînsemnată a acestui complex în sistem, iar aproximația din problema precedentă, privind faptul că aproape întreaga cantitate de Ag^+ a fost trecută în complexul $Ag(NH)_2^+$, este valabilă.

b) $k_1 = \beta_1$; $k_1 \times k_2 = \beta_2 = \dfrac{1}{K_2}$;

$$k_2 = \frac{1}{k_1 \cdot K_2} = \frac{1}{1,8 \cdot 10^3 \cdot 6 \cdot 10^{-8}} = 9,26 \cdot 10^3.$$

4.17. *1)* $[Fe(SCN)]^{2+}$; $n = 1$;

$$\beta_1 = k_1 = 130; \quad K_1 = \frac{1}{\beta_1} = \frac{1}{130} = 7,7 \cdot 10^{-3}.$$

2) $[Fe(SCN)_2]^+$; $n = 2$; $\beta_2 = \dfrac{1}{K_2} = \dfrac{1}{4,8 \cdot 10^{-4}} = 2,08 \cdot 10^3$;

$$k_1 \times k_2 = \beta_2; \quad k_2 = \frac{\beta_2}{k_1} = \frac{2,08 \cdot 10^3}{130} = 16.$$

3) $[Fe(SCN)_3]$; $n = 3$; $k_1 \times k_2 \times k_3 = \beta_3$;

$$k_3 = \frac{\beta_3}{k_1 \times k_2} = \frac{2{,}08 \cdot 10^3}{2{,}08 \cdot 10^3} = 1.$$

$$K_3 = \frac{1}{\beta_3} = \frac{1}{2{,}08 \cdot 10^3} = 4{,}8 \cdot 10^{-4}.$$

4.18. $Ag^+ + 2\,CN^- \rightleftarrows Ag(CN)_2^-$

$$K_2 = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]} = 1{,}8 \cdot 10^{-19}.$$

La echilibru, concentrația totală a ionilor de argint se găsește atît sub formă de complex cît și liberă (se neglijează cantitatea de argint care se găsește ca AgCN):

$$C_{Ag^+} = [Ag^+] + [Ag(CN)_2^-].$$

Întrucît $[Ag^+]$ este foarte mică:

$$[Ag(CN)_2^-] \simeq C_{Ag^+} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

Din expresia constantei de instabilitate:

$$[CN^-]^2 = \frac{1{,}8 \cdot 10^{-19} \times 1 \cdot 10^{-3}}{10^{-20}} = 1{,}8 \cdot 10^{-2}.$$

De unde:

$$[CN^-] = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-2}} = 0{,}1342 \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

Dar, concentrația totală de cianură, C_{CN^-}, este în parte consumată la formarea complexului, iar în parte liberă:

$$C_{CN^-} = [CN^-] + 2 \times [Ag(CN)_2^-] = 0{,}1342 + 2 \times 10^{-3} = 0{,}1362 \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

4.19. $Hg^{2+} + 4\,SCN^- \rightleftarrows Hg(SCN)_4^{2-}$

$$K_4 = \frac{[Hg^{2+}][SCN^-]^4}{[Hg(SCN)_4^{2-}]} = 1 \cdot 10^{-21}.$$

Complexul fiind deosebit de stabil practic întreaga cantitate de Hg^{2+} este transformată în complex:

$$[Hg(SCN)_4^{2-}] \simeq C_{Hg^{2+}} = 0{,}016 \text{ moli} \cdot l^{-1},$$

Pentru ca la echilibru, $[Hg^{2+}] = 1 \cdot 10^{-18}$:

$$[SCN^-]^4 = \frac{1 \cdot 10^{-21} \times 0{,}016}{1 \cdot 10^{-18}} = 1{,}6 \cdot 10^{-5};$$

$$[SCN^-] = \sqrt[4]{1{,}6 \cdot 10^{-5}} = \sqrt[4]{16 \cdot 10^{-4}} = 2 \cdot 10^{-1} \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

Dar: $C_{SCN^-} = [SCN^-] + 4 \times [Hg(SCN)_4^{2-}] = 0{,}2 + 4 \times 0{,}016 = 0{,}264$ moli/l.
Pentru 100 cm³, $C_{SCN^-} = 0{,}0264$ moli.

4.20. $Sr^{2+} + NO_3^- \rightleftarrows Sr(NO_3)^+$

$$\beta_1 = \frac{[Sr(NO_3)^+]}{[Sr^{2+}][NO_3^-]};$$

$$[Sr^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4} \times \frac{75}{100} = 3{,}75 \cdot 10^{-4} \text{ moli} \cdot l^{-1};$$

$$[Sr(NO_3)^+] = 5 \cdot 10^{-4} \times \frac{25}{100} = 1{,}25 \cdot 10^{-4} \text{ moli} \cdot l^{-1};$$

$$[NO_3^-] = C_{NO_3^-} - [Sr(NO_3)^+] = 0{,}05 - 1{,}25 \cdot 10^{-4} = 0{,}04987 \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

$$\beta_1 = \frac{1{,}25 \cdot 10^{-4}}{3{,}75 \cdot 10^{-4} \times 0{,}04987} = 6{,}68.$$

4.21. Se consideră mai întîi ca semnificativă doar prima treaptă de complexare:

$$Pb^{2+} + Cl^- \rightleftarrows PbCl^+$$

$$k_1 = \frac{[PbCl^+]}{[Pb^{2+}][Cl^-]} = 12,5.$$

Dacă se notează $[PbCl^+] = x$, atunci:

$$[Pb^{2+}] = C_{Pb^{2+}} - x, \text{ iar } [Cl^-] = C_{Cl^-} - x;$$

$$12,5 = \frac{x}{(5 \cdot 10^{-4} - x)(4 \cdot 10^{-2} - x)},$$

care se poate pune sub forma ecuației de gradul II:

$$12,5\,x^2 - 1,5\,x + 2,5 \cdot 10^{-4} = 0.$$

De unde: $x_1 = 0,1198$; $x_2 = 0,000168$.

x_1 = nu are sens deoarece concentrația $PbCl^+$ nu poate fi mai mare decît $C_{Pb^{2+}}$.

Deci: $[PbCl^+] = 0,000168$ moli $\cdot$ l^{-1}.

Luîndu-se în considerație și cea de a 2-a treaptă de complexare:

$$PbCl^+ + Cl^- \rightleftarrows PbCl_2$$

$$k_2 = \frac{[PbCl_2]}{[PbCl^+][Cl^-]} = 14,5.$$

Dacă se notează $[PbCl_2] = y$, atunci:

$$[Cl^-] = C_{Cl^-} - ([PbCl^+] + 2[PbCl_2]);$$

$$14,5 = \frac{y}{0,000168 \cdot [0,04 - (0,000168 + 2y)]},$$

care rezolvată în raport cu y, dă:

$$y = 9,65 \cdot 10^{-5} = [PbCl_2];$$

$$[Pb^{2+}] = C_{Pb^{2+}} - [PbCl^+] - [PbCl_2];$$

$$[Pb^{2+}] = 0,000235 \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

Dacă 0,0005 .... 0,000235 Pb^{2+} ...... 0,000168 $PbCl^+$ ...... $9,65 \cdot 10^{-5}$ $PbCl_2$
100 .... x .... y .... z

$$x = 47,1\%\ [Pb^{2+}];$$

$$y = 33,6\%\ [PbCl^+];$$

$$z = 19,3\%\ [PbCl_2].$$

4.22. Concentrația limită maximă a ionilor Ag^+, care poate exista în soluție, fără a avea loc precipitarea, se calculează din constanta produsului de solubilitate:

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 1,8 \cdot 10^{-10};$$

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[Cl^-]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{0,001} = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ moli} \cdot l^{-1}$$

Pentru ca precipitarea AgCl să nu aibă loc este necesar deci, ca $[Ag^+] < 1,8 \cdot 10^{-7}$ moli $\cdot$ l^{-1}, ceea ce se poate asigura prin adăugarea unei cantități corespunzătoare de NH_3, dictată de stabilitatea amoniacatului complex de argint:

$$K_2 = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = 5,9 \cdot 10^{-8}.$$

La limita de concentrație a Ag^+

$$[Ag(NH_3)_2^+] = C_{Ag^+} - [Ag^+] = 0,004 - 1,8 \cdot 10^{-7} \simeq 0,004 \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

Atunci:

$$[NH_3]^2 = \frac{K_2 \cdot [Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+]} = \frac{5{,}9 \cdot 10^{-8} \cdot 0{,}004}{1{,}8 \cdot 10^{-7}} = 1{,}311 \cdot 10^{-3};$$

$$[NH_3] = \sqrt{1{,}311 \cdot 10^{-3}} = 0{,}0362 \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

Concentrația totală de amoniac necesară a fi adăugată este egală cu suma concentrației libere de amoniac și a concentrației de amoniac folosită la formarea complexului.

$$C_{NH_3} = [NH_3] + 2 \cdot [Ag(NH_3)_2^+] = 0{,}0362 + 2 \cdot 0{,}004 = 0{,}0442 \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

4.23. $Cu_2S \rightleftarrows 2Cu^+ + S^{2-}$

$$\begin{array}{c} + \\ 4\,CN^- \\ \uparrow\downarrow \\ Cu(CN)_4^{3-} \end{array}$$

Pentru a nu se atinge valoarea produsului de solubilitate al sulfurii cuproase:

$$K_{ps} = [Cu^+]^2 \cdot [S^{2-}] = 3 \cdot 10^{-50},$$

trebuie ca concentrația la echilibru a ionilor Cu^+, să fie mai mică decît cea dictată de K_{ps}:

$$[Cu^+] = \sqrt{\frac{K_{ps}}{[S^{2-}]}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 10^{-50}}{2 \cdot 10^{-5}}} = \sqrt{1{,}5 \cdot 10^{-45}} = 3{,}87 \cdot 10^{-23};$$

$$[Cu^+] \leqslant 3{,}87 \cdot 10^{-23} \text{ moli} \cdot l^{-1}$$

Concentrația ionilor Cu^+ poate fi adusă la această valoare prin mascarea cu CN^-, sub formă de $[Cu(CN)_4]^{3-}$, a cărui constantă de instabilitate are forma:

$$K_4 = \frac{[Cu^+] \cdot [CN^-]^4}{[Cu(CN)_4^{3-}]} = 5 \cdot 10^{-28}.$$

Întrucît complexul este foarte stabil se poate considera că:

$$[Cu(CN)_4^{3-}] \simeq C_{Cu^{2+}} = 0{,}1 \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

Atunci:

$$[CN^-]^4 = \frac{5 \cdot 10^{-28} \cdot 0{,}1}{3{,}87 \cdot 10^{-23}} = 1{,}29 \cdot 10^{-6};$$

$$[CN^-] = \sqrt[4]{1{,}29 \cdot 10^{-6}} = 3{,}37 \cdot 10^{-2} \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

La această concentrație trebuie să se adauge și CN^- consumată pentru formarea complecșilor:

$$C_{CN^-} = [CN^-] + 4[Cu(CN)_4^{3-}] + 4[Cd(CN)_4^{2-}] = 3{,}37 \cdot 10^{-2} + 4 \cdot 0{,}1 + 4 \cdot 0{,}1 = $$
$$= 0{,}83 \text{ moli} \cdot l^{-1};$$

$$C_{CN^-} \geqslant 0{,}83 \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

În aceste condiții pentru Cd^{2+}:

$$K_4 = \frac{[Cd^{2+}][CN^-]^4}{[Cd(CN)_4^{2-}]} = 1 \cdot 10^{-17}; \quad [Cd^{2+}] = \frac{1 \cdot 10^{-17} \cdot 0{,}1}{1{,}29 \cdot 10^{-6}} =$$
$$= 6{,}75 \cdot 10^{-13} \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

Pentru a atinge produsul de solubilitate și deci a precipita, este necesar ca:

$$[Cd^{2+}] \geqslant \frac{K_{ps}}{[S^{2-}]} = \frac{7 \cdot 10^{-28}}{2 \cdot 10^{-5}} = 3{,}5 \cdot 10^{-23} \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

Această condiție este îndeplinită întrucît $[Cd^{2+}]$, în soluția de cianură, este $6{,}75 \cdot 10^{-13}$ deci mai mare decît cea necesară precipitării CdS.

4.24. *a)* $AgCl\downarrow + 2\,NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ + Cl^-$

sau:

$$AgCl\downarrow \xrightleftharpoons{K_{ps}} Ag^+ + Cl^-$$

$$Ag^+ + 2\,NH_3 \xrightleftharpoons{\beta_2} Ag(NH_3)_2^+$$

$$AgCl\downarrow + 2NH_3 \xrightleftharpoons{K} Ag(NH_3)_2^+ + Cl^-$$

$$K = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]\,[Cl^-]}{[NH_3]^2}.$$

Dacă se înmulțește și se împarte cu $[Ag^+]$:

$$K = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]\,[Cl^-]}{[NH_3]^2} \times \frac{[Ag^+]}{[Ag^+]} = \beta_2 \times K_{ps} = 1,7 \cdot 10^7 \times 1,8 \cdot 10^{-10} =$$
$$= 3,06 \cdot 10^{-3}.$$

b) Prin dizolvarea unui mol de AgCl rezultă 1 mol Ag^+ și 1 mol Cl^-.

Deci:

$$[Ag^+] = [Cl^-] \simeq 0,05 \text{ moli} \cdot l^{-1},$$

iar:

$$[Ag(NH_3)_2^+] \simeq 0,05 \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

Atunci:

$$K = 3,06 \cdot 10^{-3} = \frac{(0,05)^2}{[NH_3]^2}.$$

De unde:

$$[NH_3] = \sqrt{\frac{(10,05)^2}{3,06 \cdot 10^{-3}}} = \sqrt{8,17 \cdot 10^{-1}} = 0,9 \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

$$C_{NH_3} = [NH_3] + 2\,[Ag(NH_3)_2^+];$$

$$C_{NH_3} \geqslant 0,9 + 2 \cdot 0,05 = 1 \text{ mol} \cdot l^{-1}.$$

4.25. Pentru a alege răspunsul corect, trebuie să vedem dacă concentrația la echilibru (necomplexată) a ionilor de argint, din soluția amoniacală, poate atinge în condițiile date, valoarea necesară precipitării ca AgCl, sau AgI, dictată de constantele produselor de solubilitate respective:

În soluția inițială:

$$Ag^+ + 2\,NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$$

$$\beta_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+]\,[NH_3]^2} = 1,7 \cdot 10^7.$$

Deoarece:

$$C_{NH_3} \gg C_{Ag^+},$$

$$[Ag(NH_3)_2^+] \simeq C_{Ag^+} = 0,001 \text{ moli} \cdot l^{-1};$$

$$[NH_3] \simeq C_{NH_3} = 0,5 \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

Atunci:

$$[Ag^+] = \frac{0,001}{1,7 \cdot 10^7 \times (0,5)^2} = 2,35 \cdot 10^{-10} \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

Din produsele de solubilitate ale halogenurilor de argint respective pentru a se produce precipitarea trebuie ca:

$$AgCl: \quad [Ag^+] \geqslant \frac{K_{ps(AgCl)}}{[Cl^-]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{0,1} = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

$$AgI: \quad [Ag^+] \geqslant \frac{K_{ps(AgI)}}{[I^-]} = \frac{1,5 \cdot 10^{-16}}{0,001} = 1,5 \cdot 10^{-13} \text{ moli} \cdot l^{-1}.$$

Concentrația ionilor de argint din soluția amoniacală fiind $2,35 \cdot 10^{-10} > 1,5 \cdot 10^{-13}$ permite doar precipitarea AgI, deci răspunsul 3 corespunde realității.

RĂSPUNSURI LA CAPITOLUL 5

5.1. electroni; reducător; oxidant.

5.2. oxidare.

5.3. 1) 1+; 2) 3+; 3) 5+; 4) 7+.

5.4. 1) 0; 2) 4+; 2−; 3) 1+; 6+; 2−; 4) 1+; 7+; 2−; 5) 4+; 2−; 1+.

5.5. 1) 6+; 2) 3+; 3) 2+; 4) 0.

5.6. *a)* 4+ și 5+.
b) 2+; 1+; 0 și 3−.

5.7. oxida; reduce;
$$Ox_1 + Red_2 \rightleftharpoons Red_1 + Ox_2$$

5.8. (*I*) $Ox_1 + ne^- \rightleftharpoons Red_1$
(*II*) $Red_2 \rightleftharpoons Ox_2 + ne^-$

5.9. *a)* $Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e^-$ | × 1
$Fe^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ | × 2
b) $Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$
c) coeficienților.

5.10. *1)* $K_2Cr_2O_7 + 3\,H_2SO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 4\,H_2O$

$2\,Cr^{(6+)} + 6e^- \longrightarrow 2\,Cr^{(3+)}$ | × 2 | × 1
$S^{(4+)} \longrightarrow S^{(6+)} + 2e^-$ | × 6 | × 3

2) $2\,KMnO_4 + 10\,FeSO_4 + 8\,H_2SO_4 \longrightarrow 5\,Fe_2(SO_4)_3 + 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 8\,H_2O$
$Mn^{(7+)} + 5e^- \longrightarrow Mn^{(2+)}$ | × 1
$Fe^{(2+)} \longrightarrow Fe^{(3+)} + 1e^-$ | × 5

3) $2AuCl_3 + 3SnCl_2 + 6H_2O \longrightarrow 2Au + 3SnO_2 + 12HCl$
$Au^{(3+)} + 3e^- \longrightarrow Au^{(0)}$ | × 2
$Sn^{(2+)} \longrightarrow Sn^{(4+)} + 2e^-$ | × 3

5.11. *a)* ușor;
b) slab.

5.12. În cazul cuplurilor redox conjugate, cu cît reducătorul cuplului este mai puternic, cu atît mai slab este oxidantul conjugat acestuia. Deci, Ti^{4+} fiind forma oxidată a cuplului redox Ti^{3+}/Ti^{4+}, puterea sa oxidantă este foarte slabă, în schimb puterea oxidantă este mare.

5.13. zero.

5.14. standard.

5.15. mare.

5.16. sus.

5.17. *a)* $Au \ll Fe^{2+} < V^{3+} < Sn^{4+} < Br_2 < Co^{3+}$
Observație. Aurul metalic nu poate fi redus la o formă inferioară de valență, deci nu se poate vorbi de o putere oxidantă a acestuia.
b) jos.

5.18. Cu cît valoarea potențialului standard a cuplului redox este mai mică, cu atît puterea reducătoare a formei reduse din cuplul redox, este mai mare. Deci:

$$Sn > Cu > I^- > Hg_2^{2+} > Au > Cu^{2+}$$

(v. tabelul din problema **5.16**).

Observație. Ionii Cu^{2+} nu pot fi oxidați la o treaptă superioară de valență, deci nu se poate vorbi de o putere reducătoare a acestuia.

5.19. *1)* $E° = +0{,}76$ V;
2) $E° = -0{,}34$ V.

5.20. *a)* $Cu^{2+} + Zn \rightleftarrows Cu + Zn^{2+}$; $E° = +1{,}10$ V.
b) $(-)\ Zn\,|\,Zn^{2+},\ Cu^{2+}\,|\,Cu(+)$
(Potențialul celulei fiind $E° = +0{,}34-(-0{,}76) = +1{,}10$ V, electrodul din dreapta ($Cu\,|\,Cu^{2+}$), are polaritatea pozitivă.)

5.21. Potențialul standard al celulelor formate din sistemele redox respective, au valorile:
a) $E° = -0{,}13-(+0{,}85) = -0{,}98$ V;
b) $E° = +1{,}61-(+0{,}77) = +0{,}84$ V;
c) $E° = -0{,}40-(+0{,}77) = -1{,}17$ V.
Dintre acestea, doar *b)* poate să se desfășoare spontan de la stînga la dreapta (avînd $E°$ pozitiv).

5.22. Cu cît valoarea potențialului standard este mai mare (partea de sus a tabelului), cu atît forma oxidată a cuplului redox, are o putere de oxidare mai mare, și invers.
a) Dintre reactivii prezentați în tabel numai I_2, Fe^{3+}, Ag^+, Hg^{2+} și Br_2, pot oxida cuprul dar nu și aurul, iar dintre aceștia cel mai oxidant este Br_2 ($E° = +1{,}07$ V).
$Br_2 + Cu \rightleftarrows 2Br^- + Cu^{2+}$ ($E° = 1{,}07-0{,}34 = +0{,}73$ V).
b) Dintre reactivii prezentați numai Hg_2^{2+}, Ag și Fe^{2+} pot reduce Br_2 dar nu și I_2.
$Br_2 + 2Fe^{2+} \rightleftarrows 2Br^- + 2Fe^{3+}$ ($E° = 1{,}07-0{,}77 = +0{,}30$ V).
c) Reducerea Sn^{4+} numai pînă la Sn^{2+} se poate face chiar cu Sn:
$Sn^{4+} + Sn \rightleftarrows 2\,Sn^{2+}$ ($E° = 0{,}15-(-0{,}14) = +0{,}29$ V).

5.23. *nu sînt*
a) Potențialele standard sînt valori experimentale care nu depind de modul de scriere al ecuației chimice.
b)

$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$	$\times 2$	$E° = +0{,}77$ V
$-(Sn^{4+} + 2e \rightleftarrows Sn^{2+})$	$\times 1$	$-(E° = +0{,}15$ V$)$
$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftarrows 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$		$E° = +0{,}62$ V

c) Potențialul standard al sistemului fiind pozitiv, reacția poate decurge spontan în forma în care a fost scrisă (de la stînga spre dreapta).

5.24. Sînt posibile doar reacțiile care au $E°$ pozitiv (*b, c, e*). Cu ajutorul potențialelor standard date în tabelul de la problema **5.16.**, se calculează potențialele standard ale sistemelor redox respective:
a) $E° = -0{,}26-(+0{,}77) = -1{,}03$ V;
b) $E° = +0{,}34-(-0{,}76) = +1{,}10$ V;
c) $E° = +0{,}92-(-0{,}14) = +1{,}06$ V;
d) $E° = +0{,}54-(+0{,}80) = -0{,}26$ V;
e) $E° = +1{,}50-(+0{,}54) = +0{,}96$ V.
Deci, sînt posibile doar reacțiile *b)*, *c)* și *e)*.

5.25. $E = E° + \frac{RT}{zF}\ln\frac{[Ox]^n}{[Red]^m}$.

a) $E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$.

b) $E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}$.

5.26. $E = E^\circ + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$.

a) $E = 0,771 + 0,059 \lg \frac{0,1}{0,01} = 0,771 + 0,059 \lg 10 = 0,830$ V (față de *ESH*).

b) $E = 0,771 + 0,059 \lg \frac{0,01}{0,1} = 0,771 + 0,059 \lg \frac{1}{10} = 0,771 + 0,059(-1) =$
$= 0,712$ V (față de *ESH*).

5.27. a) $E = E^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Zn^{2+}]}{[Zn]} = E^\circ + \frac{0,059}{2} \lg [Zn^{2+}]$.

b) $E = E^\circ + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[Br_2]^{1/2}}{[Br^-]} = E^\circ - 0,059 \lg [Br^-]$.

5.28. $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$

$E = E^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Zn^{2+}]}{[Zn]} = E^\circ + \frac{0,059}{2} \lg [Zn^{2+}]$;

$E = -0,763 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-4} = -0,763 - 4 \cdot \frac{0,059}{2} =$
$= -0,763 - 2 \cdot 0,059 = -0,981$ V.

5.29. $Cr_2O_7^{2-} + 14H_3O^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 21H_2O$

$Cr_2O_7^{2-}$; Cr^{3+}; H_3O^+.

$E = E^\circ + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H_3O^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$.

5.30. $\frac{0,059}{5} \lg [H_3O^+]^8$.

$E^{\circ\prime} = E^\circ + \frac{0,059}{5} \lg [H_3O^+]^8$.

5.31. a) $E^\circ = +0,77-(+0,36) = +0,31$ V.

Potențialul standard al sistemului redox fiind pozitiv, reacția poate decurge spontan de la stinga la dreapta.

b) $E^{\circ\prime} = +0,68-(+0,72) = -0,04$ V.

În acest caz, potențialul standard aparent al sistemului redox fiind negativ, reacția nu poate decurge spontan de la stinga la dreapta.

5.32. $E = E^\circ + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H_3O^+]^8}{[Mn^{2+}]}$.

Cind $[MnO_4^-] = [Mn^{2+}]$,

$E = E^\circ + 8 \times \frac{0,059}{5} \lg [H_3O^+] = 1,51 + 0,094 \lg [H_3O^+]$.

1) $E = 1,51$ V;

2) $E = 1,51 + 0,094 \lg 10^{-1} = 1,51-0,094 = 1,42$ V;

3) $pH = -\lg[H_3O^+] = 2$; $[H_3O^+] = 10^{-2}$;

$E = 1,51 - 2 \times 0,094 = 1,32$ V;

4) $pH = 4$; $[H_3O^+] = 10^{-4}$;

$E = 1,51 - 4 \times 0,094 = 1,13$ V.

Deci creșterea pH-ului (scăderea acidității) *scade* puterea oxidantă a MnO_4^-.

5.33. $$E_{Cu^{2}/Cu} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,059}{2}\lg[Cu^{2+}] = +0,34 + \frac{0,059}{2}\lg 10^{-2} =$$

$$= +0,34 - 2\cdot\frac{0,059}{2}\lg 10 = +0,34 - 0,059 = 0,28 \text{ V}.$$

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0,059}{2}\lg[Zn^{2+}] = -0,76 + \frac{0,059}{2}\lg 2 =$$

$$= -0,76 + \frac{0,059}{2}\cdot 0,3 = -0,76 + 0,009 \simeq -0,75 \text{ V}.$$

$$E_{Cel.} = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn} = 0,28-(-0,75) = 1,03 \text{ V}$$

5.34. 1°. $Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$; $E^0_{Cd^{2+}/Cd} = -0,40$ V;

$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$; $E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44$ V;

$Fe + Cd^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + Cd$

2°. *a*) 1) În condiții standard $E_{Cel.} = E^0_{Cel.}$, deoarece $C_{Cd^{2+}} = C_{Fe^{2+}} = 1$ ***m***, iar termenul al,2-lea al ecuației lui N e r n s t devine egal cu zero.

$E_{Cel.} = E^0_{Cel.} = E^0_{Cd^{2+}/Cd} - E^0_{Fe^{2+}/Fe} = +0,04$ V.

2) Potențialul standard al celulei fiind pozitiv electrodul din dreapta are polaritatea pozitivă. Deci:

Fe: *negativ*

Cd: *pozitiv.*

3) Potențialul standard al celulei fiind pozitiv, direcția de desfășurare spontană a reacției este de la stînga spre dreapta.

b) 1) $$E_{Cel.} = E_{Cd^{2+}/Cd} - E_{Fe^{2+}/Fe} = \left(E^0_{Cd^{2+}/Cd} - E^0_{Fe^{2+}/Fe}\right) +$$

$$+ \frac{0,059}{2}\lg C_{Cd^{2+}} - \frac{0,059}{2}\lg C_{Fe^{2+}} =$$

$$= E^0_{Cel.} + \frac{0,059}{2}\lg\frac{C_{Cd^{2+}}}{C_{Fe^{2+}}} = +0,04 + \frac{0,059}{2}\lg\frac{10^{-5}}{10^{-1}}.$$

$$E_{Cel.} = +0,04 + \frac{0,059}{2}\lg 10^{-4} = +0,04 - 2\cdot 0,059 = -0,08 \text{ V}.$$

2) Potențialul celulei fiind negativ, electrodul din dreapta (Cd) are polaritate negativă, iar cel din stînga (Fe) are polaritate pozitivă.

3) Potențialul celulei fiind negativ procesul de desfășurare spontană a reacției este de la dreapta către stînga.

5.35. $Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$ | $\times 2$; $E° = -0,74$ V;

$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$ | $\times 3$; $E° = -0,76$ V.

$2Cr^{3+} + 3Zn \rightleftharpoons 2Cr + 3Zn^{2+}$; $E^0_{Cel.} = +0,02$ V.

$$E_{Cel.} = E^0_{Cel.} + \frac{0,059}{6}\lg\frac{C^2_{Cr^{3+}}}{C^3_{Zn^{2+}}}.$$

1) $E_{Cel.} = +0{,}02 + \frac{0{,}059}{6} \lg \frac{(10^{-4})^2}{(10^{-1})^3} = +0{,}02 + \frac{0{,}059}{6} \lg 10^{-5} =$

$= +0{,}02 - 5 \times \frac{0{,}059}{6} \simeq -0{,}03 \text{ V}.$

2) $E_{Cel} = +0{,}02 + \frac{0{,}059}{6} \lg \frac{(10^{-1})^2}{(10^{-4})^3} = +0{,}02 + \frac{0{,}059}{6} \lg \frac{10^{-2}}{10^{-12}} =$

$= +0{,}02 + \frac{0{,}059}{6} \lg 10^{10} = +0{,}02 + 10 \times \frac{0{,}059}{6} \simeq +0{,}12 \text{ V}.$

Deci, *celula* 2, avînd potențialul pozitiv (electrodul din dreapta pozitiv), are direcția de deplasare a reacției spontane către dreapta.

5.36. $2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftarrows 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$

Potențialele cuplurilor redox conjugate Fe^{3+}/Fe^{2+} și Sn^{4+}/Sn^{2+} sînt date de **ecuația lui Nernst**:

$$E_{Fe} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0{,}059}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]},$$

și respectiv:

$$E_{Sn} = E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} + \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}.$$

La echilibru, $E_{Fe} = E_{Sn}$. Atunci:

$$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0{,}059}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} + \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}.$$

De unde:

$$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} - \frac{0{,}059}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} =$$

$$= \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} - \frac{0{,}059}{2} \lg \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right)^2 =$$

$$= \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{[Sn^{4+}][Fe^{2+}]^2}{[Sn^{2+}][Fe^{3+}]^2} = \frac{0{,}059}{2} \lg K.$$

Sau:

$$\boxed{\lg K = \frac{2\left(E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}\right)}{0{,}059}.}$$

5.37.

$$\boxed{\lg K = \frac{Z\left(E^0_{Ox_1/Red_1} - E^0_{Ox_2/Red_2}\right)}{0{,}059}.}$$

(v. și problema **5.36**).

5.38. $Cr^{3+} + 3e^- \rightleftarrows Cr \quad | \times 2; \quad E^\circ = -0{,}74 \text{ V};$

$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu \quad | \times 3; \quad E^\circ = +0{,}34 \text{ V};$

$2Cr + 3Cu^{2+} \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 3Cu; \quad E^\circ = +1{,}08 \text{ V}.$

$$\lg K = \frac{Z\left(E^0_{Cu^{2+}/Cu} - E^0_{Cr^{3+}/Cr}\right)}{0{,}059} = \frac{6 \cdot 1{,}08}{0{,}059} \simeq 110;$$

$$K = 10^{110}.$$

5.39. În cele două celule apar următoarele reacții redox:

(*I*) $Cr_2O_7^{2-} + 14H_3O^+ + 6Cl^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 3Cl_2 + 21H_2O$

(*II*) $2MnO_4^- + 16H_3O^+ + 10Cl^- \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 24H_2O$

a) Pentru a vedea dacă reacțiile de oxidare decurg în mod spontan, se calculează potențialele standard ale celulelor.

(*I*) $E^\circ = +1,33 - 1,36 = -0,03$ V;

(*II*) $E^\circ = +1,51 - 1,36 = +0,15$ V.

Deci, poate decurge spontan, doar reacția celulei (*II*).

b) (*I*) $\lg K = \dfrac{6(1,33 - 1,36)}{0,059} = -3,0;$

$K = 10^{-3}.$

(*II*) $\lg K = \dfrac{10(1,51 - 1,36)}{0,059} = 25,4;$

$K = 10^{25,4}.$

Valorile și diferența relativ mare dintre constantele de echilibru ale reacțiilor redox (*I*) și (*II*) sînt în acord cu constatările de la punctul *a*) privind, doar, spontaneitatea reacției (*II*).

RĂSPUNSURI LA CAPITOLUL 6

6.1. 1) *Cu degajare de gaze*

Ex. — $NH_4Cl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O + NH_3\uparrow$ *Miros caracteristic*

— $CaCO_3 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$ *Efervescență*

2) *Cu formare de precipitate*

Ex. — $NaCl + AgNO_3 \longrightarrow NaNO_3 + AgCl\downarrow$ *Alb*

— $BaCl_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2HCl + BaSO_4\downarrow$ *Alb*

3) *Cu formare de compuși colorați*

Ex. — $2\,FeCl_3 + 6\,KSCN \longrightarrow Fe[Fe(SCN)_6] + 6\,KCl$ *Roșu intens*

— $CuSO_4 + 4\,NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_4$ *Albastru intens*

6.2. *1)* Gr. I: Na^+, K^+, NH_4^+, Mg^{2+}; (—) Nu are reactiv de grupă;

2) Gr. a II-a: Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}; ($(NH_4)_2CO_3$);

3) Gr. a III-a: Al^{3+}, $Fe^{(2,3+)}$, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}; ($(NH_4)_2S$);

4) Gr. a IV-a: Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}, $As^{(3,5+)}$, $Sn^{(2,4+)}$, $Sb^{(3,5+)}$; (H_2S);

5) Gr. a V-a: Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}; (HCl).

6.3. 1) HCl; *Grupa a V-a* precipită ca *cloruri*.

2) H_2S + HCl ($pH \sim 0,5$); *Grupa a IV-a* precipită ca *sulfuri*.

3) $(NH_4)_2S$ + (NH_3 + NH_4Cl) ($pH \simeq 8-9$); *Grupa a III-a* precipită ca *hidroxizi* și *sulfuri*.

4) $(NH_4)_2CO_3$ + (NH_3 + NH_4Cl); *Grupa a II-a* precipită sub formă de *carbonați*. *Grupa I* conține ioni neprecipitați (solubili).

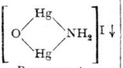
6.4. Ionul NH_4^+ se identifică într-o porțiune separată din proba inițială. Aceasta deoarece, în timpul precipitărilor diferitelor grupe analitice (a II-a, a III-a și a IV-a) se adaugă săruri de amoniu. În aceste condiții, după efectuarea separărilor grupelor V, IV, III și II, soluția, grupei I, va da, desigur, reacția pozitivă pentru NH_4^+, chiar dacă proba de analizat, inițială nu l-a conținut.

6.5. Na^+, K^+, NH_4^+, Mg^{2+}.

a) Grupa I nu prezintă reactiv de grupă.

b) Na^+ — galben;
K^+ — violet;
NH_4^+ — verzui.

6.6.

Ion / *Reactiv (formula/denumirea)*	Na^+	K^+	NH_4^+	Mg^{2+}
OH^- *Baze tari*	—	—	NH_3 ↑ *Miros caracteristic*	$Mg(OH)_2$ ↓ *Alb amorf*
$HClO_4$ *Acid percloric*	—	$KClO_4$ ↓ *Alb cristalin*	NH_4ClO_4 ↓ *Alb*	—
$H_2[PtCl_6]$ *Acid hexacloroplatinic*	—	$K_2[PtCl_6]$ *Galben cristalin*	$(NH_4)_2[PtCl_6]$ *Galben cristalin*	—
$UO_2(CH_3COO)_2$ + + CH_3COOH *Acetat de uranil* (CH$_3$COO$^-$=Acet)	$Na(UO_2)$ Acet$_3$ ↓ *Galben cristalin (cristale caracteristice)*	—	—	$NaMg(UO_2)$ Acet$_5$ ↓ *Galben cristalin*
$K_2[HgI_4]$ + KOH *Reactivul* Nessler	—	—	 *Brun-roșcat*	$Mg(OH)_2$ ↓ *Alb amorf*
Na_2HPO_4 + + NH_3 + NH_4Cl *Fosfat disodic*	—	—	—	$MgNH_4PO_4$ ↓ *Alb cristalin*
$Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ *Hexanitrocupriatul de plumb și sodiu*	—	$K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ *Cristale cubice negre*	$(NH_4)_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ *Cristale cubice negre*	—
Ex. Acid tartric + + CH_3COONa	—	KH-Tartrat *Alb cristalin*	NH_4H-Tartrat *Alb cristalin*	—

6.7. Eronate sînt afirmațiile *1, 2* și *4*:

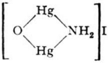
1) Amoniacul acceptînd un proton are caracter bazic (v. și Cap. 2):

$$\mathrm{H{:}\overset{H}{\underset{\ddot{H}}{\ddot{N}}}{:}} + H^+ \longrightarrow \left[\mathrm{H\,{:}\overset{H}{\underset{\ddot{H}}{\ddot{N}}}{:}H}\right]^+$$

2) Datorită caracterului slab bazic, soluțiile apoase de amoniac albăstresc hîrtia roșie de turnesol.

3) Reacția cu reactivul Nessler este:

$$NH_3 + \underbrace{2\,K_2[HgI_4] + 3\,KOH}_{\text{Reactiv Nessler}} \longrightarrow$$



$$I + 7KI + 2H_2O$$

Roșu-brun

6.8. 1) Pentru a împiedica precipitarea Mg^{2+} sub formă de $Mg(OH)_2$.

2) $HgCl_2 + 2\ KI \longrightarrow \underset{\textit{Roșu}}{HgI_2 \downarrow} + 2KCl$

$HgI_2 + 2\ KI \longrightarrow K_2[HgI_4]$

$K_2[HgI_4] + KOH$ — *Reactiv* Nessler

3) Din reacție rezultă ioni H^+, iar KH-Tart, este solubil în mediu acid. În prezența CH_3COONa ionii H^+ sînt îndepărtați (v. și **1.84.** în Cap. 1.):

$$CH_3COONa + H^+ \longrightarrow \underset{\textit{Acid slab ionizat}}{CH_3COOH} + Na^+$$

4) Se îndepărtează ionii Mg^{2+} prin precipitare ca $Mg(OH)_2$, apoi se efectuează reacția:

$$K\,[Sb(OH)_6] + Na^+ \longrightarrow \underset{\textit{Alb cristalin}}{Na\,[Sb(OH)_6]} + K^+$$

6.9. 1°. 1) K^+, NH_4^+, Mg^{2+};

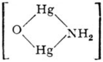
2) Na^+, Mg^{2+};

3) Na^+, K^+, Mg^{2+};

4) Na^+, K^+, NH_4^+.

2°. *a)* 1) $UO_2(CH_3COO)_2 + Na^+ \xrightarrow{+CH_3COOH} \underset{\textit{Galben cristalin}}{Na(UO_2)(CH_3COO)_3 \downarrow} + H^+$

2) $\underbrace{2\,K_2[HgI_4] + 3\,KOH}_{\text{Reactiv Nessler}} + NH_3 \longrightarrow$

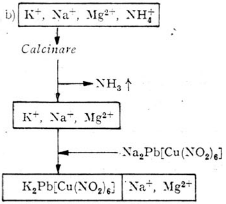


$I\downarrow + 7KI + 2H_2O$

Roșu-brun

3) $Na_2HPO_4 + NH_3 + Mg^{2+} \xrightarrow[NH_4Cl]{} \underset{\textit{Alb cristalin}}{MgNH_4PO_4 \downarrow} + 2Na^+$

b)



6.10. *a)* — Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}
— prezintă reactiv de grupă

b) Sr^{2+} — roșu-carmin;
Ca^{2+} — roșu-cărămiziu;
Ba^{2+} — galben-verzui.

6.11. Se folosește ca reactiv $(NH_4)_2CO_3$, deoarece ionii NH_4^+ pot fi identificați în prezența celorlalți cationi într-o porțiune separată din proba inițială. Dacă s-ar folosi K_2CO_3, sau Na_2CO_3, s-ar introduce în analiză K^+, sau Na^+, fără a se putea ști dacă aceștia au existat în analiză.

6.12. Întrucît soluția nu dă nici un precipitat cu reactivul grupei a II-a $(NH_4)_2CO_3 + (NH_3 + NH_4Cl)$ înseamnă că nu conține nici un cation din această grupă analitică (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}). Faptul că în absența NH_4Cl se formează un precipitat alb, arată că, în soluția de analiză se găsește unul dintre cationii grupei I și anume Mg^{2+} care sub influența amoniacului precipită ca $Mg(OH)_2$.
Atunci, afirmațiile sînt corecte (*C*) sau eronate (*E*), după cum urmează:

1) C; 2) E; 3) E; 4) E; 5) C.

6.13. *a)* $CaSO_4 > SrSO_4 > BaSO_4$.
b) $BaC_2O_4 > SrC_2O_4 > CaC_2O_4$.

6.14. În cazul *1* nu precipită $BaCr_2O_7$, deoarece are loc reacția de hidroliză:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2\ CrO_4^{2-} + 2\ H^+$$

Pentru deplasarea echilibrului spre dreapta, se adaugă CH_3COONa cînd:

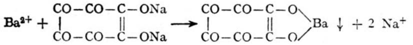
$$CH_3COONa + H^+ \rightleftarrows CH_3COOH + Na^+$$

apoi:

$$CrO_4^{2-} + Ba^{2+} \longrightarrow \underset{\textit{Galben}}{BaCrO_4 \downarrow}$$

În cazul reacției 3 se adaugă și NH_4Cl pînă la saturare, cînd are loc reacția:

$$K_4[Fe(CN)_6] + Ca^{2+} + 2\ NH_4^+ \longrightarrow \underset{\textit{Alb cristalin}}{Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6] \downarrow} + 4K^+$$

6.15. *a)* 

b) Precipitatul, în cazul Ba^{2+}, se transformă, în mediu acid, în rodizonat acid de bariu (roșu intens), iar în cazul Sr^{2+} se dizolvă (incolor).

6.16. *1)* Luate separat, fiecare din sărurile indicate sînt solubile în apă. Faptul că, prin dizolvare în apă rămîne un reziduu alb, arată că o parte dintre ioni au reacționat formînd compuși greu solubili. Posibili sînt: $BaCO_3$, $CaCO_3$, $BaSO_4$, $CaSO_4$. Întrucît precipitatul este alb se exclud cromații de Ba(II) și de Ca(II), care sînt de culoare galbenă. *Deci este absent* K_2CrO_4.

2) Deoarece reziduul este insolubil în HCl diluat, rezultă că, acesta este $BaSO_4$, singurul insolubil în acizi minerali diluați.
Deci sînt prezenți: $Ba(NO_3)_2$ și $MgSO_4$.

3) Întrucît, soluția rămasă după separarea $BaSO_4$, și care conține Mg^{2+}, nu formează cu amoniacul, $Mg(OH)_2$, înseamnă că, în soluție *este*, de asemenea, *prezentă* NH_4Cl. *Nu se poate preciza*, din informațiile date, dacă este prezent Na_2CO_3 sau $CaCl_2$. Sigur însă, nu sînt prezente ambele săruri, deoarece acestea în prezența NH_4Cl și a NH_3 adăugat ar trebui să precipite $CaCO_3$.

6.17. *a*) 1) portocalie;

2) galbenă.

b) $2\ CrO_4^{2-} + 2\ H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O$

Galben *Portocaliu*

În mediu acid, echilibrul se deplasează către dreapta, iar în mediu bazic, către stînga.

c) Se poate precipita Ba^{2+} cu $K_2Cr_2O_7$, deoarece:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2\ CrO_4^{2-} + 2\ H^+$$

$$\downarrow + Ba^{2+}$$

$$BaCrO_4 \downarrow$$

Pentru a deplasa echilibrul către dreapta se adaugă CH_3COONa care elimină excesul de ioni H^+ prin formarea acidului acetic puțin ionizat:

$$CH_3COONa + H^+ \rightleftarrows CH_3COOH + Na^+$$

6.18. Reactivii 1, 4, 5 și 6, pot precipita toți cationii grupei a II-a.

6.19. bazic; $(NH_4)_2S$.

1) $Al(OH)_3$; albă;
2) Fe^{2+}; neagră;
3) Fe_2S_3; neagră;
4) $Cr(OH)_3$; verde-gri;
5) Mn^{2+}; MnS;
6) Zn^{2+}; ZnS;
7) NiS; neagră;
8) Co^{2+}; neagră.

6.20. 1) $Al(OH)_3 \downarrow$; *Alb gelatinos* 2) $Cr(OH)_3 \downarrow$; *Verde gelatinos* 3) $Fe(OH)_3 \downarrow$ *Brun roșcat*

4) $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$; *Incolor* 5) $[Co(NH_3)_6]^{2+}$; *Galben-brun* 6) $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ *Albastru*

7) $[Mn(NH_3)_6]^{2+}$ *Incolor*

Se pot separa precipitatele 1, 2 și 3 în soluție rămînînd complecșii solubili 4, 5, 6 și 7.

6.21. *a*) – Pentru Fe^{2+} reactivii: 4, 6, 8 (subliniați cu o linie);

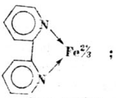
– Pentru Fe^{3+} reactivii: 1, 2, 5 (subliniați cu două linii).

Reactivii 3 și 7 nu sînt specifici pentru Fe^{2+} sau Fe^{3+}.

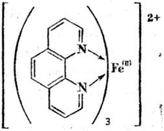
b) – Pentru Fe^{2+}:

$[Fe^{II}Dg_2(NH_3)n]^{2+}$ $\left(Dg = H_3C - \underset{\underset{HO-N}{\|}}{C} - \underset{\underset{N-OH}{\|}}{C} - CH_3\right)$;

Roșu închis



Roșu aprins

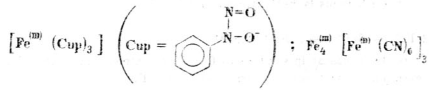


Roșu intens

Pentru Fe^{3+}:

$$[Fe(III)\ (SCN)_n]^{(n-3)-} \qquad (n = 1, 2, \ldots 6);$$

Roșu-sînge



Roșu *Albastru de Prusia*

6.22. Prin ședere în aer, se produce oxidarea parțială a Fe^{2+} la Fe^{3+}, care apoi cu ionii SCN^- formează colorația caracteristică roșie-sînge, dată de complecșii de tipul:

$$[Fe(SCN)_n]^{(n-3)-}$$

în care *n* poate varia între 1 și 6.

6.23. *a)* 1) HCl; 2) NH_3; 3) NaOH.

b) 1) $ZnS + 2HCl \longrightarrow Zn^{2+} + 2Cl^- + H_2S$

2) $Zn(OH)_2 + 4NH_3 \longrightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2\ OH^-$

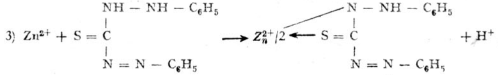
3) $Zn(OH)_2 + 2NaOH \longrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-} + 2\ Na^+$

6.24. 1) $Co^{2+} + K_2[Hg(SCN)_4] \longrightarrow Co[Hg(SCN)_4] + 2\ K^+$

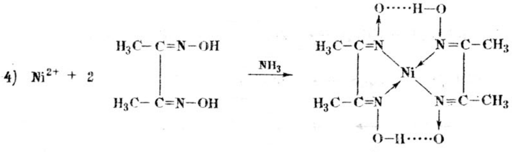
Cristale albastre

2) $2\ Mn^{2+} + 5\ PbO_2 + 6\ H^+ \longrightarrow 2\ HMnO_4 + 5\ Pb^{2+} + 2\ H_2O$

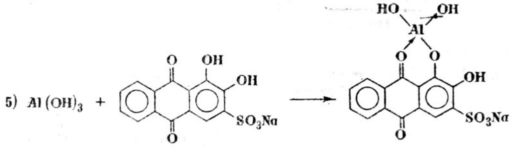
Violet



Roșu



Roșu-carmin



Lac roșu închis

6) $Cr_2O_7^{2-} + 2\ H^+ + 7\ H_2O_2 \longrightarrow 2\ H_3CrO_8 + 5\ H_2O$

Albastru

7) $4\ Fe^{2+} + 3\ K_3[Fe^{III}(CN)_6] \longrightarrow$

$$\longrightarrow \underbrace{Fe_3^{II}[Fe^{III}(CN)_6]_2 + Fe^{III}K[Fe^{II}(CN)_6]}_{\text{Albastru de Turnbull}} + 8\ K^+$$

6.25. *a)* $Co^{2+} + 4\ SCN^- \rightleftarrows [Co(SCN)_4]^{2-}$ (în alcool amilic și eter)
Albastru

b) 1) Fe^{3+} poate fi redus la Fe^{2+} care nu interferă.
Ex.:
$2\ Fe^{3+} + Sn^{2+} \longrightarrow 2\ Fe^{2+} + Sn^{4+}$

2) Fe^{3+} poate fi mascat în soluție sub formă de complecși incolori stabili, cum ar fi, de exemplu, cu acid oxalic, tartric, citric sau KF.

6.26. *a)* 1) $Fe^{3+} + 3\ NH_3 + 3\ H_2O \longrightarrow \boxed{Fe(OH)_3\ (pp)} + 3\ NH_4^+$

$Al^{3+} + 3\ NH_3 + 3\ H_2O \longrightarrow \boxed{Al(OH)_3\ (pp)} + 3\ NH_4^+$

$Zn^{2+} + 4\ NH_3 \longrightarrow \boxed{[Zn(NH_3)_4]^{2+}\ (sol.)}$

$Ni^{2+} + 6\ NH_3 \longrightarrow \boxed{[Ni(NH_3)_6]^{2+}\ (sol.)}$

2) $Al(OH)_3 + NaOH \longrightarrow \boxed{[Al(OH)_4]^-\ (sol.)} + Na^+$

3) $Fe(OH)_3 + 3\ HCl \longrightarrow \boxed{Fe^{3+}\ (sol.)} + 3\ Cl^- + 3\ H_2O$

4) $[Al(OH)_4]^- + HCl \longrightarrow \boxed{Al(OH)_3\ (pp)} + Cl^- + H_2O$

5) $Al(OH)_3 + 3\ HCl \longrightarrow \boxed{Al^{3+}\ (sol.)} + 3\ Cl^- + 3\ H_2O$

6) $[Zn(NH_3)_4]^{2+} + (NH_4)_2S \longrightarrow \boxed{ZnS\ (pp)} + 4\ NH_3 + 2\ NH_4^+$

$[Ni(NH_3)_6]^{2+} + (NH_4)_2S \longrightarrow \boxed{NiS\ (pp)} + 6\ NH_3 + 2\ NH_4^+$

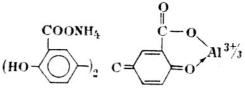
7) $ZnS + 2\ HCl \longrightarrow \boxed{Zn^{2+}\ (sol.)} + H_2S + 2\ Cl^-$

8) $3\,NiS + \underbrace{2(HNO_3 + 3\ HCl)}_{\text{Apă regală}} \longrightarrow \boxed{3\ Ni^{2+}(sol.)} + 2NO + 3\ S + 4\ H_2O + 6\ Cl^-$

b) Exemple:

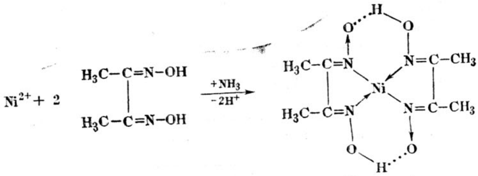
1) $Fe^{3+} + n\ SCN^- \longrightarrow [Fe(SCN)_n]^{(n-3)-}$ $(n = 1, 2, \ldots 6)$
Roșu sînge

2) $Al^{3+} \xrightarrow{3\,OH^-} Al(OH)_3 \xrightarrow{+\text{ Aluminona}}$



Lac roșu închis

3) $Zn^{2+} + K_2[Hg(SCN)_4] \longrightarrow Zn[Hg(SCN)_4] + 2\ K^+$
Alb cristalin

4) 

Roșu carmin

6.27. *a)* 1) $Al(OH)_3$; $Cr(OH)_3$; FeS; Fe_2S_3; MnS; ZnS; CoS; NiS;

2) Al^{3+}; Cr^{3+}; Fe^{2+}; Fe^{3+}; Mn^{2+}; Zn^{2+};

3) CoS; NiS;

4) Co^{2+}; Ni^{2+}; mediu puternic acid;

5) Co^{2+}; Ni^{2+}; mediu neutru;

6) $[Al(OH)_4]^-$; $[Zn(OH)_4]^{2-}$; CrO_4^{2-};

7) $Fe(OH)_3$; H_2MnO_3

8) Fe^{3+};

9) H_2MnO_3;

10) Al^{3+}; Zn^{2+}; $Cr_2O_7^{2-}$;

11) $Al(OH)_3$;

12) $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$; CrO_4^{2-}.

b) V. exercițiile **6.24** și **6.25**.

6.28. Cu^{2+} Cd^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}, $As^{3+\,(5+)}$, $Sb^{3+\,(5+)}$, $Sn^{2+\,(4+)}$.

a) sulfuri; H_2S.

b) Sulfurile grupei a IV-a precipită în mediu acid ($pH \sim 0{,}5$), iar cele din grupa a III-a în mediu bazic ($pH \sim 8-9$).

6.29. — hidroliză.

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{C}-NH_2 + 2H_2O \longrightarrow H_2S + NH_3 + CH_3COOH$$

6.30. Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}; HCl diluat.

HCl conc. poate produce solubilizarea precipitatelor prin formarea complecșilor solubili:

$$AgCl\downarrow + 2\ HCl \longrightarrow H_2[AgCl_3]$$

$$PbCl_2\downarrow + HCl \longrightarrow H[PbCl_3]$$

6.31. *a)* $2\ Cu^{2+} + 4\ CN^- \longrightarrow 2\ Cu(CN)_2$

$2\ Cu(CN)_2 \longrightarrow 2\ CuCN + (CN)_2\uparrow$

$2\ CuCN + 6\ CN^- \longrightarrow 2\ [Cu(CN)_4]^{3-}$

---

1) $2\ Cu^{2+} + 10\ CN^- \rightleftarrows 2\ [Cu^{I}(CN)_4]^{3-} + (CN)_2\uparrow$

2) $Cd^{2+} + 4\ CN^- \rightleftarrows [Cd(CN)_4]^{2-}$

$[Cu(CN)_4]^{3-} + [Cd(CN)_4]^{2-} + H_2S \longrightarrow \underset{\text{Galben}}{CdS\downarrow} + [Cu(CN)_4]^{3-} + 2\ CN^- + 2\ HCN$

b) Cianura complexă de Cu(I) este foarte stabilă în comparație cu cea de Cd(II). Concentrația S^{2-}, pusă în libertate prin slaba ionizare a H_2S este însă suficientă pentru precipitarea cadmiului, dar insuficientă pentru precipitarea cuprului (v. și problema **4.23**).

6.32. — acide.

a) hidrolizei.

$$Bi(NO_3)_3 + H_2O \longrightarrow (BiO)NO_3\downarrow + 2\ HNO_3$$

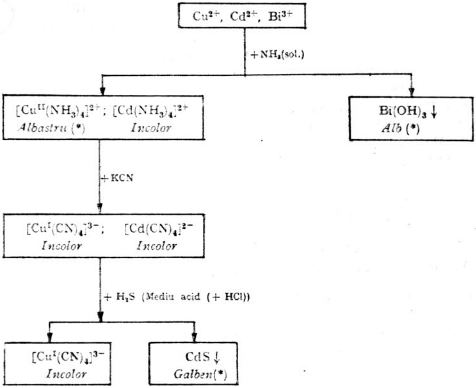
Alb

$$BiCl_3 + H_2O \longrightarrow (BiO)Cl\downarrow + 2\ HCl$$

Alb

b) Pentru a se împiedica hidroliza sărurilor de Bi(III), se adaugă inițial cîteva picături de acid concentrat, apoi se diluează cu apă.

6.33.



6.34. *a)* 1) $AsO_3^{3-} + 3\ AgNO_3 \longrightarrow Ag_3AsO_3\downarrow + 3\ NO_3^-$

Galben

2) $H_3AsO_4 + 12\ (NH_4)_2MoO_4 + 21\ HNO_3 \longrightarrow 21\ NH_4NO_3 +$
$+ (NH_4)_3[As(Mo_3O_{10})_4]\downarrow + 12\ H_2O$

Galben cristalin

b) 1) $SbCl_3 + 2\ H_2O \rightleftarrows SbO_2Cl\downarrow + 4\ HCl$

Alb

2) $2CsCl + 5\ KI + Sb^{3+} \longrightarrow Cs_2[SbI_5]\downarrow + 5K^+ + 2\ Cl^-$

Cristale roșii hexagonale

c) 1) $SnCl_2 + 2\ HgCl_2 \longrightarrow Hg_2Cl_2\downarrow + SnCl_4$

Albă

2) $SnCl_4 + Fe \longrightarrow SnCl_2 + FeCl_2$

(Fe^{2+} format se identifică cu dimetilglioximă, în mediu amoniacal, cînd se formează un precipitat roșu)

3) $SnCl_4 + 2\ Zn \longrightarrow Sn\downarrow + 2\ ZnCl_2$

Cenușie

6.35. 1) $Sb^{3+} + 3\ Fe \longrightarrow \boxed{\underset{Neagră}{2\ Sb\downarrow}} + 3\ Fe^{2+}$

$Sn^{4+} + Fe \longrightarrow Sn^{2+} + Fe^{2+}$

2) $Sn^{2+} + 2\ Hg\ Cl_2 \longrightarrow \boxed{\underset{Albă}{Hg_2Cl_2\downarrow}} + Sn^{4+} + 2\ Cl^-$

6.36. Ex. 1) $Sn^{2+} + 2\ HgCl_2 \longrightarrow \underset{Albă}{Hg_2Cl_2\downarrow} + Sn^{4+} + 2\ Cl^-$

$Hg_2Cl_2 + Sn^{2+} \longrightarrow \underset{Neagră}{2\ Hg\downarrow} + Sn^{4+} + 2\ Cl^-$

Ex. 2) $5Sn^{2+} + 2\ KMnO_4 \xrightarrow{8\ H^+} \underset{\substack{Incoloră \\ (Slab\ roză)}}{2\ Mn^{2+}} + 5\ Sn^{4+} + 2\ K^+ + 4\ H_2O$

Ex. 3) $\underset{Incoloră}{Sn^{2+}} + 2\ Ag^+ \longrightarrow \underset{Neagră}{2\ Ag\downarrow} + Sn^{4+}$

6.37. *a)* 1) $\overset{(5+)}{H_3AsO_4} + 2\ \underset{Incoloră}{\overset{(1-)}{KI}} + H_2SO_4 \longrightarrow \underset{Brună}{\overset{(0)}{I_2}} + \overset{(3+)}{H_3AsO_3} + K_2SO_4 + H_2O$

($-1e^-$: $I^- \to I_2$; $+2e^-$: $As^{5+} \to As^{3+}$)

2) $2\ \overset{(5+)}{AsCl_5} + 5\ \overset{(2+)}{SnCl_2} \longrightarrow \underset{Brună}{2\ \overset{(0)}{As}\downarrow} + 5\ \overset{(4+)}{SnCl_4}$

($-2e^-$: $Sn^{2+} \to Sn^{4+}$; $+5e^-$: $As^{5+} \to As^{0}$)

3) $\overset{(5+)}{AsCl_5} + 8\ \overset{(0)}{H}\ (\text{născînd}) \longrightarrow \underset{\substack{Miros\ de \\ usturoi}}{\overset{(3-)(+)}{AsH_3}\uparrow} + 5\ \overset{(+)}{HCl}$

($-1e^-$: $H^0 \to H^+$; $+8e^-$: $As^{5+} \to As^{3-}$)

b) *Proba* M a r c h-L i e b i g, constă în trecerea AsH_3, obținut din As^{3+} sau As^{5+}, cu H născînd, printr-un tub de sticlă îndoit și descompunerea acestuia prin încălzirea tubului, cînd se formează oglindă de arsen:

$$2\ AsH_3 \xrightarrow{t^0_2\,C} \underset{Oglindă}{2\ As\downarrow} + 3\ H_2\uparrow$$

Proba G u t z e i t, constă în reacția AsH_3 cu sărurile de argint:

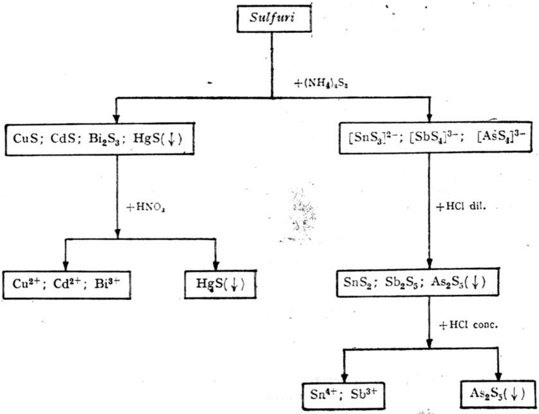
$$AsH_3 \longrightarrow \underset{Galbenă}{Ag_3As\cdot 3AgNO_3\downarrow} + 3\ HNO_3$$

apoi:

$$Ag_3As\cdot 3AgNO_3 + 3\ H_2O \longrightarrow \underset{Neagră}{Ag\downarrow} + H_3AsO_3 + 3\ HNO_3$$

6.38.

Sulfuri (culoare)	Produșii rezultați prin tratarea sulfurilor cu:		
	$(NH_4)_2S_2$	HCl conc.	HNO_3 dil. ($t°$)
CuS *Neagră*	$CuS\downarrow$	$CuS\downarrow$	Cu^{2+}
CdS *Galbenă*	$CdS\downarrow$	Cd^{2+}	Cd^{2+}
Bi_2S_3 *Brună*	$Bi_2S_3\downarrow$	Bi^{3+}	Bi^{3+}
HgS *Neagră*	$HgS\downarrow$	$HgS\downarrow$	$HgS\downarrow$
As_2S_5 *Galbenă*	$[AsS_4]^{3-}$	$As_2S_5\downarrow$	H_3AsO_4
Sb_2S_5 *Portocalie*	$[SbS_4]^{3-}$	Sb^{3+}	Sn^{3+}
SnS_2 *Galbenă*	$[SnS_3]^{2-}$	Sn^{4+}	Sn^{4+}



6.39. Faptul că precipitatul sulfurilor este complet insolubil în $(NH_4)_2S_2$, dar solubil în HNO_3 la cald, indică absența cationilor $As^{3\,(5+)}$, $Sb^{3\,(5+)}$, $Sn^{2\,(4+)}$, dar posibilitatea existenței unuia dintre cationii: Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+} (HgS este insolubilă în HNO_3).

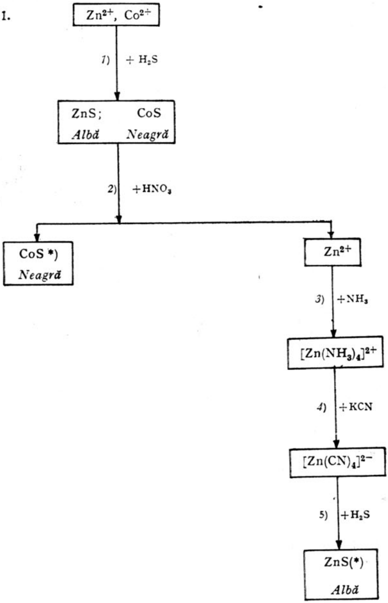
Dintre acești cationi poate fi eliminat Cu^{2+} a cărui sulfură este neagră.

Proba conține deci, sigur Bi^{3+}, a cărui sulfură este de culoare brună-inchis. Nu este certă prezența, sau absența Cd^{2+}, din probă. CdS fiind galbenă, poate fi mascată de culoarea intens brună a Bi_2S_3.

6.40. $CuCl_2 + 4\ H_2O \rightleftarrows [Cu(H_2O)_4]^{2+} + 2Cl^-$
Verde-pal *Albastră-pal*

$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + 4\ KCN \rightleftarrows [Cu(CN)_4]^{3-} + 4\ K^+ + 4\ NH_3$

6.41.



CoS a fost confundată cu HgS, iar ZnS a fost confundată cu CdS.

6.42. $Me^{Z+} \xrightarrow{+HCl} (AgCl + Hg_2Cl_2 + PbCl_2)\downarrow + H^+$
Deci: $Me^{Z+} = Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}$.

6.43.

Reactiv (formulă/denumire) \ Ion	Ag^+	Hg_2^{2+}	Pb^{2+}
Cl^- *HCl sau cloruri*	$AgCl\downarrow$ *Albă*	$Hg_2Cl_2\downarrow$ *Albă*	$PbCl_2\downarrow$ *Albă*
KI *Iodură de potasiu*	$AgI\downarrow$ *Galbenă*	$Hg_2I_2\downarrow$ *Verde*	$PbI_2\downarrow$ *Galbenă*
H_2S sau $(NH_4)_2S$ *în mediu acid* *Hidrogen sulfurat* *(Sulfură de amoniu)*	$Ag_2S\downarrow$ *Neagră*	$(HgS + Hg)\downarrow$ *Neagră*	$PbS\downarrow$ *Neagră*
H_2SO_4 *Acid sulfuric*	—	$Hg_2SO_4\downarrow$ *Albă*	$PbSO_4\downarrow$ *Albă*
K_2CrO_4 *Cromat de potasiu*	$Ag_2CrO_4\downarrow$ *Roșie-brună*	$Hg_2CrO_4\downarrow$ *Brună*	$PbCrO_4\downarrow$ *Galbenă*
NH_3 *Amoniac (soluție)*	$[Ag(NH_3)_2]^+$ *Incoloră*	$HgNH^+{}_2 + Hg\downarrow$ *Neagră*	$Pb(OH)_2\downarrow$ *Albă*

6.44. Sint eronate reacțiile 1, 3, 5 și 6. Corect, ecuațiile arată astfel:

1) Reacția nu are loc deoarece PbI_2 este solubilă la cald.

3) $Ag^+ + [Fe(CN)_6]^{3-} \longrightarrow Ag_3[Fe(CN)_6]$
Roșie-cărămizie

5) $AgCl\downarrow + 2\ NH_3 \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$
Incoloră

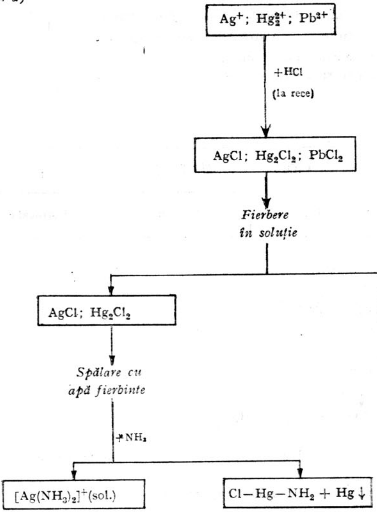
6) $Hg_2^{2+} + SnCl_2 \longrightarrow 2\ Hg\downarrow + Sn^{4+} + 2\ Cl^-$
Cenușie

6.45. *a)* Apare o pată argintie.

b) $Cu^\circ + 2\ Hg^{2+} \xrightarrow[-Cu^{2+}]{+2e-} Hg_2^{2+} \xrightarrow[-Cu^{2+}]{+2e-} 2\ Hg^\circ \xrightarrow{+2\ Cu^\circ} 2\ Cu-Hg$

Amalgam (argintiu)

6.46. *a)*



b) 1) $2\ Ag^+ + 4\ NH_3 \xrightarrow[-2H^+]{+2H_2O} 2\,[Ag(NH_3)_2]\,OH \xrightarrow{+HCHO} 2\ Ag\downarrow +$ (*Oglindă*)

$+\ 3\ NH_3 + HCOONH_4 + H_2O$

2) $Pb^{2+} + H_2SO_4 \longrightarrow PbSO_4\downarrow$ (*Albă*)

3) $Hg_2^{2+} + SnCl_2 \longrightarrow 2\ Hg\downarrow + Sn^{4+} + 2\ Cl^-$ (*Cenușie*)

RĂSPUNSURI LA CAPITOLUL 7

7.1. *1)* NO_2^-, NO_3^-, MnO_4^-, CrO_4^{2-}, AsO_4^{3-}, $[Fe(CN)_6]^{3-}$

2) Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, S^{2-}, SO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$;

3) F^-, BO_2^-, CH_3COO^-, CO_3^{2-}, SiO_3^{2-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}.

7.2. $CO_3^{2-} \longrightarrow CO_2$ — incolor fără miros (efervescență)

$CN^- \longrightarrow HCN$ — incolor cu miros de migdale amare *(foarte toxic)*

$S^{2-} \longrightarrow H_2S$ — incolor cu miros de ouă stricate *(foarte toxic)*

$SO_3^{2-} \longrightarrow SO_2$ — brun cu miros caracteristic.

$CH_3 - COO^- \longrightarrow CH_3 - COOH$ — incolor cu miros caracteristic (oțet).

7.3.

Anionul	MnO_4^-	CrO_4^{2-}	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$Cr_2O_7^{2-}$
Culoarea soluției	Violetă	Galbenă	Galbenă	Portocalie

.4. *a)* $2H^+ + CO_3^{2-} \longrightarrow H_2O + CO_2\uparrow$

b) $2H^+ + SO_3^{2-} \longrightarrow SO_2\uparrow + H_2O$

c) $CH_3COO^- + H^+ \longrightarrow CH_3COOH\uparrow$

d) $2H^+ + S^{2-} \longrightarrow H_2S\uparrow$

e) $H^+ + CN^- \longrightarrow HCN\uparrow$

f) $2NO_2^- + 2H^+ \longrightarrow 2HNO_2$

$$2HNO_2 \longrightarrow NO\uparrow + NO_2\uparrow + H_2O$$

7.5. Dintre sărurile menționate, numai K_2CrO_4 prezintă toate proprietățile indicate.

7.6. Dintre sărurile date, doar azotații metalelor menționate sînt solubili în apă.

7.7. *a)* Na_3PO_4-K_2CO_3; $(NH_4)_2SO_4$-$MgCrO_4$;
CaS-BaS; $Pb(NO_3)_2$-$Bi(NO_3)_3$;
Ag_2SO_4-$Al_2(SO_4)_3$; NiI_2-K_2CO_3;
$MnCl_2$-$ZnBr_2$; $FeCl_3$-$Al_2(SO_4)_3$

b)

Cuplul de săruri (Exemple)	*Reacția*	*Precipitatul format*
Na_3PO_4-Ag_2SO_4	$_2Na_3PO_4 + 3Ag_2SO_4 = 2Ag_3PO_4 + {}_3Na_2SO_4$	Ag_3PO_4
K_2CO_3-CaS	$K_2CO_3 + CaS = CaCO_3 + K_2S$	$CaCO_3$
$(NH_4)_2SO_4$-$Pb(NO_3)_2$	$(NH_4)_2SO_4 + Pb(NO_3)_2 = PbSO_4 + {}_2NH_4NO_3$	$PbSO_4$
$MgCrO_4$-BaS	$MgCrO_4 + BaS = BaCrO_4 + MgS$	$BaCrO_4$
CaS-NiI_2	$CaS + NiI_2 = NiS + CaI_2$	NiS
Ag_2SO_4-$FeCl_3$	$_3Ag_2SO_4 + {}_2FeCl_3 = 6AgCl + Fe_2(SO_4)_3$	AgCl
$Bi(NO_3)_3$-CaS	$_2Bi(NO_3)_3 + 3CaS = Bi_2S_3 + 3Ca(NO_3)_2$	Bi_2S_3
$Al_2(SO_4)_3$-BaS	$Al_2(SO_4)_3 + 3BaS = 3BaSO_4 + Al_2S_3$	$BaSO_4$

7.8. 1) Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, S^{2-}, $[Fe(CN)_6]^{3-}$;

2) F^-, BO_2^-, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, SiO_3^{2-}, CrO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-};

3) NO_2^-, NO_3^-, MnO_4^-, CH_3COO^-.

7.9. *a)* În cazul analizei (*I*) formarea precipitatului este împiedicată de *mediul acid al soluției* de analizat.

Precipitarea trebuie efectuată în mediu neutru sau slab bazic ($pH = 7-9$).

b) Singurul anion care poate precipita cu $BaCl_2$ și în mediu acid, este SO_4^{2-}, deci analiza (*II*) conține, în plus față de analiza (*I*), anionul SO_4^{2-}.

7.10. — reducător; un electron.

$$X^- \xrightarrow{-1e^-} 1/2\ X_2;$$

F^- Cl^- Br^- I^-

← Scăderea caracterului reducător

7.11. AgF; greu.

a) $AgF \gg AgCl > AgBr > AgI$

b) AgCl (alb); AgBr (galben-pal); AgI (galben).

c) Halogenurile de argint sînt fotosensibile, la lumină se descompun, cu formare de argint metalic (pulbere de culoare neagră-cenușie).

7.12. Din grupul de anioni indicați, numai Cl^-, CN^- și SCN^- formează cu ionii de Ag^+ precipitate de culoare albă.

7.13. Din grupul de anioni indicați, numai S^{2-} formează cu ionii de Ag^+ un precipitat de culoare neagră.

7.14. *a)* NaCl

b) $4NaCl + 2K_2Cr_2O_7 + 3H_2SO_4 = 2CrO_2Cl_2\uparrow + K_2SO_4 + 2Na_2SO_4 + 3H_2O$

Clorură de cromil (Brună)

$$CrO_2Cl_2 + 4NaOH = Na_2CrO_4 + 2NaCl + 2H_2O$$

(Galben)

c) Sub acțiunea H_2SO_4 concentrat se vor separa vapori bruni de Br_2 sau I_2, care sînt însă decolorați de soluția de NaOH:

$$Br_2 + 2NaOH = NaBrO + NaBr + H_2O$$

$$I_2 + 2NaOH = NaIO + NaI + H_2O$$

7.15. 1) $X^- = Cl^-$;

2) $X^- = I^-$;

3) $X^- = F^-$;

4) $X^- = Br^-$.

7.16. *a)* Cl^-

b) $Cl^- + Ag^+ \longrightarrow AgCl\downarrow$

$$AgCl\downarrow + 2NH_3 \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

c) $[Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2H^+ \longrightarrow AgCl\downarrow + 2NH_4^+$

7.17. Toate aceste reacții sînt deplasate mult spre stînga.

a) KI fiind o sare provenită de la un acid tare cu o bază tare nu hidrolizează.

b) Anionul SCN^- este o bază foarte slabă care nu acceptă protoni, deci, HSCN (acid tare) în soluție se găsește total ionizat.

c) H_2S este un acid foarte slab care, deci, nu pune prea ușor în libertate protoni.

7.18. *a)* Deplasarea echilibrului spre dreapta poate fi efectuată prin extracția I_2 într-un solvent organic nemiscibil cu apa, cum ar fi: CCl_4, CS_2, C_6H_6, etc.

b) Ionul Fe^{3+} este un oxidant prea slab pentru Cl^- sau Br^-.

7.19. *a)* SCN^-

b) 1) $NH_4SCN + AgNO_3 \longrightarrow \underset{Alb}{AgSCN} \downarrow + NH_4NO_3$

2) $3NH_4SCN + FeCl_3 \longrightarrow \underset{Roșu}{Fe(SCN)_3} + 3NH_4Cl$

7.20. — două; S^{2-}; Cl^-; mare; $pH > 7$.

7.21. *a)* S^{2-}

b) $S^{2-} + 2Ag^+ \longrightarrow Ag_2S \downarrow$
$S^{2-} + Pb^{2+} \longrightarrow PbS \downarrow$

7.22. 1) În general, sărurile (compuși ionici) sînt practic total ionizate, deci atît KCN cît și NaSCN se vor găsi în soluție sub formă de ioni. Totuși gradul de ionizare al NaSCN va fi mai mare decît al KCN, deoarece HSCN este un acid mult mai tare decît HCN. Afirmația 1 este deci incorectă.

2) Afirmația este corectă, deoarece KCN provine de la un acid slab, HCN, și o bază tare, KOH; NaSCN este o sare care provine de la un acid tare, HSCN și o bază tare, NaOH, care deci, nu hidrolizează.

3) Afirmația este eronată, HCN este un acid foarte slab, iar HSCN un acid tare.

4) Afirmația este corectă întrucît baza conjugată CN^- a unui acid slab, HCN, este o bază tare:

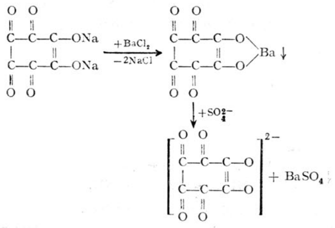
$$CN^- + H^+ \longrightarrow HCN.$$

Ionul SCN^- provenind de la un acid tare, este o bază slabă.
Deci: $K_b^{CN^-} > K_b^{SCN^-}$

7.23. *a)* 1) $SO_4^{2-} + Ba^{2+} \longrightarrow BaSO_4 \downarrow$;
2) $SO_4^{2-} + Pb^{2+} \longrightarrow PbSO_4 \downarrow$

b) În H_2SO_4 conc. se solubilizează precipitatele datorită formării sulfaților acizi solubili, $Ba(HSO_4)_2$ și $Pb(HSO_4)_2$.

7.24.



7.25. 1) Din lista de substanțe pot fi eliminate ca insolubile în apă: CoS, $BaSO_4$ și AgBr.

2) Dintre substanțele rămase după selecția de la punctul 1, mai pot fi eliminate substanțele: K_2CrO_4 (galbenă), $Ni(NO_3)_2$ (verde), $Cr_2(SO_4)_3$ (verde închis), $CuCl_2$ (albastră).

3) Dintre substanțele rămase după selecția de la punctul 1 și 2 se elimină $AlCl_3$ a cărei soluție apoasă prezintă un *p*H acid și Na_2CO_3, *p*H bazic datorită hidrolizei.

4) Dintre substanțele rămase după selecția de la punctul 1, 2 și 3, mai pot fi eliminate KI și NaBr care încălzite cu H_2SO_4 concentrat eliberează I_2 și respectiv Br_2. Substanța care prezintă toate cele 4 caracteristici este deci, K_2SO_4.

7.26. *a)* boric.

b) ortoboratului de etil.

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O \longrightarrow 4H_3BO_3 + Na_2SO_4$$

$$4H_3BO_3 + 12C_2H_5OH \longrightarrow 4BO_3(C_2H_5)_3 + 12H_2O$$

c) Sărurile de cupru, care prezintă proprietatea de a colora flacăra în verde, trebuie îndepărtate în prealabil.

7.27. În concordanță cu primele trei observații constatate, se poate presupune prezența în analiză a ionului I^- sau CrO_4^{2-}.
Clorura de bariu, însă, nu precipită cu iodurile, iar AgI este un precipitat de culoare galbenă-deschisă. Ultimile două observații indică prezența ionului CrO_4^{2-}.
Analiza conține deci $PbCrO_4$, nu PbI_2.

7.28. *a)* Dintre anionii indicați numai CO_3^{2-} și SO_3^{2-} produc efervescență cu acid sulfuric diluat datorită degajării CO_2 și respectiv SO_2.

b) SO_2 este colorat în brun, cu miros caracteristic. Prezintă proprietăți reducătoare, decolorînd o soluție apoasă de permanganat. Prin absorbția CO_2, într-o soluție de $Ba(OH)_2$, are loc tulburarea soluției datorită formării precipitatului de $BaCO_3$.
Pentru punerea în evidență a CO_3^{2-} în prezența SO_3^{2-}, se adaugă în prealabil la substanța de analizat o soluție de $K_2Cr_2O_7$ sau H_2O_2 pentru oxidarea SO_3^{2-}, la SO_4^{2-} care nu mai interferă.

7.29. Dintre anionii indicați poate fi eliminat mai întîi CrO_4^{2-}, singurul dintre anionii respectivi care formează cu $BaCl_2$, un precipitat galben. Dintre anionii rămași se elimină apoi și PO_4^{3-}, care cu Ag^+, formează un precipitat galben. Atît NO_2^-, SO_3^{2-}, cît și CO_3^{2-} produc efervescență cu H_2SO_4 diluat, dintre aceștia însă numai NO_2^- și SO_3^{2-} au caracter reducător, decolorînd soluția de $KMnO_4$.
Rezultă deci, că anionul prezent în analiză, este CO_3^{2-}.

7.30. *a)* Dintre anionii menționați doar Br^-, I^- și PO_4^{3-} dau precipitate de culoare galbenă cu $AgNO_3$ (Ag_3AsO_4 este brun, iar Ag_2CrO_4 roșu-brun). Ag_3PO_4 este însă singurul solubil în acizi și în soluție apoasă de amoniac.

b) $3AgNO_3 + PO_4^{3-} \longrightarrow Ag_3PO_4\downarrow + 3NO_3^-$

$Ag_3PO_4\downarrow + 6NH_3 \longrightarrow 3[Ag(NH_3)_2]^+ + PO_4^{3-}$

7.31. *a)* PO_4^{3-}.

b) Reacția se execută în mediu puternic de acid azotic și exces de reactiv. La cald reacția decurge mai repede.

c) $H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 \longrightarrow (NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4]\downarrow + 21NH_4NO_3 + 12H_2O$
Galben cristalin

d) AsO_4^{3-}(SiO_3^{2-} dă numai o colorație galbenă).

7.32. NH_4MgPO_4

a) În absența clorurii de amoniu, sărurile de magneziu precipită cu NH_3, hidroxidul de magneziu, un precipitat alb, care ar împiedica observarea precipitatului (tot alb) de NH_4MgPO_4.

b) $PO_4^{3-} + MgCl_2 + NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4MgPO_4\downarrow + 2\ Cl^- + OH^-$

7.33. *a)* AsO_4^{3-} și SiO_3^{2-}, care de asemenea formează arsenomolibdat de amoniu, $(NH_4)_3[As(Mo_3O_{10})_4]$ — precipitat galben și respectiv silicomolibdat de amoniu $(NH_4)_4[Si(Mo_3O_{10})_4]$
— colorație galbenă, sub acțiunea unor reducători dau albastru de molibden.

b) În prezența acidului tartric, arsenomolibdatul sau silicomolibdatul, nu se formează.

7.34. Dintre anionii indicați, numai *azotiții* și *azotații* tuturor cationilor conținuți în proba de analizat, sînt solubili în apă.

7.35. *a)* $NO_3^- + KOH + 5\ Zn + 6\ H_2O \longrightarrow NH_3\uparrow + 5\ Zn(OH)_2 + K^+$

b) Amoniacul degajat în urma reducerii NO_3^-, se poate recunoaște prin mirosul caracteristic, prin albăstrirea hîrtiei de turnesol, sau înnegrirea hîrtiei impregnate cu azotat mercuros (v. reacții pentru amoniac în Cap. 6). Este evident, că această reacție poate fi efectuată numai în absența amoniului din proba de analizat. Acesta poate fi eliminat prin încălzirea prealabilă a soluției sării de analizat, cu KOH.

7.36. *a)* NO_3^-.

b) $NO_3^- + H_2SO_4 \longrightarrow HNO_3 + HSO_4^-$

$$2HNO_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2NO + 3Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O$$

$$NO + FeSO_4 \longrightarrow \underset{\textit{Brun (inel)}}{FeSO_4 \cdot NO}$$

c) Bromurile și iodurile duc la colorarea întregii soluții în brun datorită punerii în libertate (de către acidul sulfuric concentrat) a bromului sau iodului.

7.37. Întrucît ionii Br^- sînt oxidați de acidul sulfuric concentrat, la Br_2, care colorează soluția în brun, reacția de formare a „inelului brun" trebuie efectuată după prealabila îndepărtare a ionilor Br^-. Aceasta poate fi făcută prin precipitarea sa cu o soluție saturată de sulfat de argint. Nu se folosește $AgNO_3$ deoarece astfel se introduc ioni NO_3^- în analiză.

7.38. *a)* Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, S^{2-}, CO_3^{2-}, SiO_3^{2-}, BO_2^-, PO_4^{3-}.

b) NO_3^-, NO_2^-.

7.39. Mirosul de oțet este caracteristic acidului acetic provenit din anionul acetic (CH_3COO^-);

$$CH_3COO^- + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3COOH\uparrow + HSO_4^-$$

7.40. acetic (CH_3-COO^-).

a) $CH_3-COO^- + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3COOH + HSO_4^-$

$CH_3-COOH + C_2H_5-OH \longrightarrow CH_3-COO-C_2H_5 + H_2O$

b) *acetatului de etil* ($CH_3-COO-C_2H_5$) care este un ester, cu miros caracteristic de fructe.

7.41. Dintre sărurile indicate numai tartratul și citratul de sodiu lasă, la calcinare, un reziduu de cărbune; oxalatul de sodiu formează carbonat și oxid de carbon, iar acetatul, carbonat și acetonă.

7.42. 1) Obținerea oxidului de cacodil este caracteristică ionului acetic:

$$4CH_3-COONa + As_2O_3 \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\ \\CH_3\end{matrix}\!\!>As-O-As<\!\!\begin{matrix}CH_3\\ \\CH_3\end{matrix} + 2Na_2CO_3 + 2CO_2$$

2) Citrații nu depun oglinda de argint, ci precipită argintul metalic (negru). Reacția oglinzii de argint este caracteristică ionului tartric. Aceasta se obține printr-o încălzire ușoară (60—70°C) a soluției amoniacale de azotat de argint și tartrați. Este necesară o curățire perfectă a eprubetei deoarece urmele grase împiedică depunerea uniformă a oglinzii de argint.

3) Afirmația este corectă.

RĂSPUNSURI LA CAPITOLUL 8

8.1. masei; cîntărire.

8.2. *a)* 1) 100% – 1%;
2) 1% – 0,01%;
3) < 0,01%

b) Prin metodele gravimetrice obișnuite se pot analiza componenții *majori* și *minori*. Pentru componenții în urme se folosesc metode speciale de analiză.

8.3. precipitat; balanță analitică.

8.4. 1) *Sensibilitatea balanței este dată de devierea pîrghiei balanței sub acțiunea unei mase de 1 mg.* Această caracteristică se exprimă prin numărul de diviziuni (de pe scala gradată a balanței)/mg.

2) *Precizia reprezintă gradul de reproductibilitate al unei balanțe la cîntăriri succesive ale aceluiași obiect.*

3) *Exactitatea unei balanțe este dată de diferența dintre masa indicată de balanță și masa reală a obiectului cîntărit.*

8.5. Ordinea corectă de succesiune a operațiilor în analiza gravimetrică este următoarea:
1) pregătirea substanței pentru analiză;
2) luarea probei;
3) dizolvarea probei;
4) precipitarea;
5) filtrarea;
6) spălarea precipitatului;
7) uscarea și calcinarea;
8) cîntărirea;
9) calcularea rezultatelor.

8.6. 5 g H_2O se găsesc în 100 g cărbune.

0,01 g x
(0,1 g .... x')

$$x = \frac{0{,}01 \cdot 100}{5} = 0{,}2 \text{ g};$$

$$x' = \frac{0{,}1 \cdot 100}{5} = 2 \text{ g}.$$

Trebuie să se cîntărească între 0,2 și 2 g probă

8.7. 10 g apă se găsesc în 100 g minereu

0,01 g x
(0,1 g .... x')

$$x = \frac{0{,}01 \cdot 100}{10} = 0{,}1 \text{ g}; \quad x' = 1 \text{ g}.$$

Probele luate în analiză trebuie să fie cuprinse între 0,1 g și 1 g.

8.8. Apa de cristalizare din probe trebuie să fie cuprinsă între 0,01 g și 0,1 g (v. problemele **8.6** și **8.7.**)

$10 \cdot 18$ g H_2O 322 g $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
0,01 g x
(0,1 g .... x')

$$x = \frac{0{,}01 \cdot 322}{10 \cdot 18} = 0{,}018 \text{ g}; \quad x' = 0{,}18 \text{ g}.$$

Probele luate corect trebuie să fie cuprinse deci, între 0,018 g și 0,18 g (Studenții 1 și 3). În afara acestor limite (Studentul 2), precizia măsurătorilor va fi mai mică.

8.9. *a)* Din 1,4988 g probă .... 0,0652 g apă

100 g x

$$x = \frac{0{,}0652 \cdot 100}{1{,}4988} = 4{,}35\% \text{ apă.}$$

100 − 92,45 − 4,35 = 3,20% impurități.

b) În (92,45 + 3,20) g substanțe nevolatile...... 92,45 g Na_2CO_3

100 g .... y

$$y = \frac{92{,}45 \cdot 100}{95{,}65} = 96{,}65\%\ Na_2CO_3.$$

100 − 96,65 = 3,35% impurități.

8.10. Masa precipitatului de $BaSO_4$ trebuie să fie cuprinsă între 0,2−0,4 g (v. tabelul din enunț).

233,4 g $BaSO_4$ rezultă din 322 g $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$

0,2 g x

(0,4 g .... x')

$$x = \frac{0{,}2 \cdot 322}{233{,}4} = 0{,}2759 \text{ g}; \quad x' = \frac{0{,}4 \cdot 322}{233{,}4} = 0{,}5518 \text{ g.}$$

Deci, proba trebuie luată între 0,2759 și 0,5518 g.

8.11. Masa precipitatului de AgCl trebuie să fie cuprinsă între 0,4 și 0,5 g (v. tabelul de la **8.10.**).

143 g AgCl rezultă din 58 g NaCl

0,5 g x

$$x = \frac{0{,}5 \cdot 58}{143} \simeq 0{,}20 \text{ g NaCl pură.}$$

În 100 g sare de bucătărie se găsesc 95 g NaCl

y 0,20

$$y = \frac{0{,}2 \cdot 100}{95} = 0{,}21 \text{ g sare.}$$

8.12. Masa substanței cîntărite trebuie să fie cuprinsă între 0,07 g (v. tabelul de la problema **8.10.**)

100 − 12 − 3 = 85% $FeCO_3$.

Din 2 · 115,9 g $FeCO_3$ rezultă .... 159,7 g Fe_2O_3

x .... 0,07 g

(x' .... 0,1 g).

$$x = \frac{0{,}07 \cdot 2 \cdot 115{,}9}{159{,}7} \simeq 0{,}1 \text{ g}; \quad x' = \frac{0{,}1 \cdot 2 \cdot 115{,}9}{159{,}7} \simeq ,15 \text{ g.}$$

85 g $FeCO_3$ se găsesc în 100 g carbonat impur

0,1 g .... y

(0,15 g .... y')

$$y = \frac{0{,}1 \cdot 100}{85} \simeq 0{,}12 \text{ g probă}; \quad y' = \frac{0{,}15 \cdot 100}{85} = 0{,}18 \text{ g probă.}$$

Proba trebuie să fie cuprinsă deci, între 0,12 și 0,18 g.

8.13. apă; azotic; dezagregare.

1) $3Cu + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$

$Zn + 2HNO_3 \longrightarrow Zn(NO_3)_2 + H_2$

2) $Ni(NO_3)_2$ este ușor solubil în apă.

3) $BaSO_4 + Na_2CO_3 \xrightarrow{\text{Topitură}} BaCO_3 + Na_2SO_4$

d) Metalele cu caracter amfoter, cum este și aluminiul, pot fi dizolvate, atît în acizi cît și în hidroxizi:

$$2Al + 3H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$$
$$2Al + 6NaOH + 6H_2O \longrightarrow 2Na_3[Al(OH)_6] + 3H_2$$

8.14. *a)* $2KHSO_4 \longrightarrow K_2S_2O_7 + H_2O$

$K_2S_2O_7 \longrightarrow K_2SO_4 + SO_3$

$Al_2O_3 + 3SO_3 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3$

b) $Cr_2O_3 + 3Na_2O_2 \longrightarrow 2Na_2CrO_4 + Na_2O$

8.15. $CaMg(CO_3)_2 + 4HCl \longrightarrow CaCl_2 + MgCl_2 + 2CO_2 + 2H_2O$

$4 \cdot 36,5$ g HCl dizolvă $184,4$ g $CaMg(CO_3)_2$

x .... $0,3046$ g

$$x = \frac{4 \cdot 36,5 \cdot 0,3046}{184,4} = 0,2412 \text{ g HCl.}$$

2,5 g HCl se găsesc in 100 g sol.

0,2412 g .... y

$$y = \frac{0,2412 \cdot 100}{2,5} = 9,65 \text{ g sol. HCl } 2,5\ \%.$$

$$\rho = \frac{G}{V};\quad V = \frac{G}{\rho} = \frac{9,65 \text{ g}}{1,008 \text{ g/cm}^3} \simeq 9,57 \text{ cm}^3.$$

8.16. $2Al + 3H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$

$2 \cdot 27$ g Al .... $3 \cdot 98$ g H_2SO_4

0,4254 g x

$$x = \frac{0,4254 \cdot 3 \cdot 98}{2 \cdot 27} = 2,316 \text{ g } H_2SO_4.$$

1 000 cm³ sol. H_2SO_4 5 *m* conțin $5 \cdot 98$ g H_2SO_4

y 2,316

$$y = \frac{2,316 \cdot 1\,000}{5 \cdot 98} = 4,725 \text{ cm}^3.$$

Cu un exces de 50%, sînt necesari deci, aproximativ 7 cm³ soluție H_2SO_4 5 *m*.

8.17. $2Al + 6NaOH + 6H_2O \longrightarrow 2Na_3[Al(OH)_6] + 3H_2$

$Zn + 2NaOH + 2H_2O \longrightarrow Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$

a) 100 g aliaj conține 75 g Al .... 25 g Zn

0,7525 g .... x .... y

$$x = \frac{0,7525 \cdot 75}{100} = 0,5644 \text{ g Al};\quad y = \frac{0,7525 \cdot 25}{100} = 0,1881 \text{ g Zn.}$$

$2 \cdot 27$ g Al .... $6 \cdot 40$ g NaOH
0,5644 g .... x'
} $x' = 2,5084$ g NaOH.

65 g Zn .... $2 \cdot 40$ g NaOH
0,1881 g .... y'
} $y' = 0,2515$ g NaOH.

$2,5084 + 0,2515 = 2,7399 \simeq 2,74$ g NaOH.

100 g sol. NaOH conține 42 g NaOH
z .... 2,74 g
} $z = 6,52$ g sol. NaOH 42 %.

$$V = \frac{G}{\rho} \simeq \frac{6,52}{1,45} \simeq 4,5 \text{ cm}^3;$$ s-a folosit suficient reactiv.

b) 50% reprezintă 2,25 cm³ soluție NaOH 42%.

Deci, în total, proba este necesar să se dizolve în $4,5 + 2,25 = 6,75$ cm³ sol. NaOH 42%.

8.18. *a)* $AgCl\downarrow + 2NH_3 \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$

b) 100 g probă conțin 100 − 12 = 88 g AgCl

0,6425 g x

$$x = \frac{0{,}6425 \cdot 88}{100} = 0{,}5654 \text{ g AgCl.}$$

$$\left.\begin{array}{l}143 \text{ g AgCl} \ldots\ldots\ldots\ldots\ 2 \cdot 17 \text{ g } NH_3\\ 0{,}5654 \text{ g} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ y\end{array}\right\} y = 0{,}1344 \text{ g } NH_3.$$

$$\left.\begin{array}{l}100 \text{ g soluție conține } 20 \text{ g } NH_3\\ z \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ 0{,}1344 \text{ g}\end{array}\right\} z = 0{,}6722 \text{ g sol.}$$

$$V = \frac{G}{\rho} = \frac{0{,}6722 \text{ g}}{0{,}923 \text{ g/cm}^3} = 0{,}73 \text{ cm}^3.$$

Exces 100% = 2 · 0,73 = 1,46 cm^3 soluție NH_3 20%.

8.19. precipitat; nu este.

8.20. 1) greu; 2) trebuie; 3) ușor.

8.21. $NaCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl + NaNO_3$

58 g NaCl reacționează cu 170 g $AgNO_3$

0,5829 g x

$$x = \frac{0{,}5829 \cdot 170}{58} = 1{,}7085 \text{ g } AgNO_3.$$

0,4 · 170 g $AgNO_3$ se găsesc în 1 000 cm^3 sol.

1,7085 g .... y

$$y = \frac{1{,}7085 \cdot 1\,000}{0{,}4 \cdot 170} = 25{,}12 \text{ cm}^3. \text{ sol. } AgNO_3\ 0{,}4\ m.$$

Excesul de reactiv:

$$\left.\begin{array}{l}25{,}12 \text{ corespunde la } 100\%\\ y' \ldots\ldots\ldots\ldots\ 20\%\end{array}\right\} y' = \frac{25{,}12 \cdot 20}{100} \simeq 5 \text{ cm}^3.$$

Deci, $V_{\text{sol. } AgNO_3\ 0,4m} = 25{,}12 + 5 \simeq 30$ cm^3.

8.22. *a)* $Fe \longrightarrow Fe^{3+} \xrightarrow[-3NH_4^+]{+3NH_3+3H_2O} Fe(OH)_3$ (sau $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$) $\xrightarrow{t, °C} Fe_2O_3$

$M_{Fe} = 56$; $M_{NH_3} = 17$

$$\left.\begin{array}{l}56 \text{ g Fe} \ldots\ldots\ldots\ldots\ 3 \cdot 17 \text{ g } NH_3\\ 0{,}2856 \text{ g} \ldots\ldots\ldots\ldots\ x\end{array}\right\} x = \frac{0{,}2856 \cdot 3 \cdot 17}{56} = 0{,}26 \text{ g } NH_3.$$

$$\left.\begin{array}{l}10{,}5 \text{ g } NH_3 \ldots\ldots\ldots\ 100 \text{ g sol.}\\ 0{,}26 \text{ g} \ldots\ldots\ldots\ldots\ x'\end{array}\right\} x' = \frac{0{,}26 \cdot 100}{10{,}5} = 2{,}476 \text{ g sol. } NH_3.$$

$$V_{\text{sol. } NH_3} = \frac{2{,}476 \text{ g}}{0{,}955 \text{ g/cm}^3} \simeq 2{,}6 \text{ cm}^3; \text{ Exces } 100\%: 5{,}2 \text{ cm}^3.$$

b) $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O \longrightarrow Fe^{3+} \xrightarrow[-3NH_4^+]{+3NH_3+3H_2O} Fe(OH)_3 \xrightarrow{t, °C} Fe_2O_3$
Sare M o h r (sau $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$)

$M_{(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O} = 392$

$$\left.\begin{array}{l}392 \text{ g sare Mohr} \ldots\ Fe^{3+} \ldots\ 3 \cdot 17 \text{ g } NH_3\\ 1{,}2493 \text{ g} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ x\end{array}\right\} x = 0{,}1625 \text{ g } NH_3.$$

$$\left.\begin{array}{l}1\,000 \text{ cm}^3 \text{ sol. } NH_3\ 6\ m \ldots\ 6 \cdot 17 \text{ g } NH_3\\ y \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ 0{,}1625 \text{ g}\end{array}\right\} y \simeq 1{,}6 \text{ cm}^3.$$

Exces 100%: ~ 3,2 cm^3.

8.23. *a)*

$$\underset{100}{CaCO_3} + \underset{36,5}{2HCl} \longrightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

$$CaCl_2 + H_2C_2O_4 \longrightarrow \underset{90}{CaC_2O_4} + 2HCl$$

b) 100 g $CaCO_3$ .... $2 \cdot 36,5$ g HCl

0,8436 g x

$$x = \frac{0,8436 \cdot 2 \cdot 36,5}{100} = 0,6158 \text{ g HCl.}$$

100 g sol. HCl .... 5 g HCl

y .... 0,6158 g

$$y = \frac{0,6158 \cdot 100}{5} = 12,32 \text{ g sol. HCl.}$$

$V_{sol.\ HCl} = 12,32\ cm^3$ (ρ HCl = 1 g/cm³).

Exces 100%: ~ 25 cm³ soluție HCl 5 %.

c) 100 g $CaCO_3$ .... $CaCl_2$ .... 90 g $H_2C_2O_4$

0,8436 g x

$$x = \frac{0,8436 \cdot 90}{100} = 0,7592 \text{ g } H_2C_2O_4.$$

1 000 cm³ sol. $H_2C_2O_4$ conține $4 \cdot 90/2$ g $H_2C_2O_4$

y .... 0,7592 g

$$y = \frac{0,7592 \cdot 1000}{2 \cdot 90} = 42,18 \text{ cm}^3.$$

Exces 100%: ~ 84,4 cm³ sol. $H_2C_2O_4$ 4 *n*.

8.24. 1) diluate; 2) înceată; 3) măresc; 4) fierbinți.

8.25. *a)* Prin metoda ***precipitării în mediu omogen***, reactivul de precipitare este generat încet („in situ") printr-o reacție chimică, care decurge uniform, chiar în mediul de reacție, evitîndu-se astfel, suprasaturările locale.

b) $O{=}C(NH_2)_2 + 3H_2O \longrightarrow CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-$

$$Fe^{3+} + 3OH^- \longrightarrow Fe(OH)_3 \xrightarrow{H_2O} Fe_2O_3 \cdot xH_2O$$

8.26. *a)*

Nr. crt.	*Cationul de dozat*	*Reactivul (Formula și denumirea)*	*Ionul generat*	*Precipitatul format*
1)	Al^{3+}	$O{=}C(NH_2)_2$ *Uree*	OH^-	$Al(OH)_3$
2)	Ca^{2+}	$(C_2H_5)_2C_2O_4$ *Dietiloxalat*	$C_2O_4^{2-}$	CaC_2O_4
3)	Mg^{2+}	$(CH_3)_3PO_4 + CO(NH_2)_2$ *Trimetilfosfat + Uree*	$PO_4^{3-} + NN_4^+$	$MgNH_4PO_4$
4)	Ba^{2+}	NH_2SO_3H *Acid sulfamic*	SO_4^{2-}	$BaSO_4$
5)	Cu^{2+}	$CH_3 \cdot CS \cdot NH_2$ *Tioacetamida*	S^{2-}	CuS

b) 1) $NH_2CONH_2 + 3H_2O \longrightarrow CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-$

2) $(C_2H_5)_2C_2O_4 + 2H_2O \longrightarrow 2C_2H_5 - OH + 2C_2O_4^{2-} + 2H^+$

3) $(CH_3)_3PO_4 + 3H_2O \longrightarrow 3CH_3 - OH + 3H^+ + PO_4^{3-}$

Pentru generarea OH^-, din uree, v. reacția 1).

4) $NH_2SO_3H + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + H^+ + SO_4^{2-}$

5) $CH_3 - CS - NH_2 + 2H_2O \longrightarrow CH_3COOH + NH_3 + H_2S$

$$H_2S \rightleftarrows 2H^{2+} + S^{2-}$$

8.27. Dat fiind că $M_{NaCl} < M_{AgCl}$, precipitatul va cîntări mai puțin decît dacă întreaga cantitate de NaCl din probă, ar fi fost transformată în AgCl. Deci, prin ocluzia unei părți din clorura de sodiu în precipitatul de clorură de argint, rezultatul analizei va fi *mai mic* decît în realitate.

8.28. spălarea; lichid de spălare; ionului comun.

8.29. Trecerea imediată a precipitatului pe filtru duce la astuparea porilor hîrtiei de filtru cu precipitat, ceea ce îngreunează foarte mult operația de filtrare ulterioară a soluției. De asemenea, încă înainte de a trece precipitatul pe filtru, este necesară spălarea acestuia de cel puțin 3 ori, pentru eliminarea excesului de reactiv folosit la precipitare.

8.30. *a)* Eroarea a fost *negativă*.

b) Spălarea precipitatului de clorură de argint cu o soluție de acid clorhidric duce la solubilizarea precipitatului datorită formării halogenurii complexe de argint:

$$AgCl\downarrow + HCl \rightleftarrows [AgCl_2]^- + H^+$$

8.31. *a)* mică; poate fi.

b) Masa cantității de cenușă lăsată de o hîrtie de filtru, după calcinare, este necesar a fi cunoscută în situațiile în care, aceasta depășește 0,1–0,2 mg, sau cînd se folosește o hîrtie de filtru, la care nu se cunoaște cantitatea de cenușă pe care o lasă la calcinare. Pentru determinarea masei de cenușă, se calcinează în prealabil pînă la masă constantă 10 rondele, într-un creuzet cu masă constantă, determinîndu-se apoi, prin diferență, masa de cenușă pe care o lasă la calcinare hîrtia de filtru respectivă.

8.32. Cantitatea de 0,65 mg cenușă s-a considerat a fi $BaSO_4$.
Atunci:

233,4 g $BaSO_4$ .... 137,34 g Ba^{2+}
0,00065 g x

$$x = \frac{0,00065 \cdot 137,34}{233,4} = 0,0004 \text{ g } Ba^{2+} \text{ (în plus).}$$

0,0401 g Ba^{2+} .... 0,0004 g Ba^{2+}
100 .... y

$$y = \frac{100 \cdot 0,0004}{0,0401} = 1\% \text{ mai mare decît în realitate.}$$

8.33. M_{AgCl} .... M_{Ag^+}
0,1542 g x

$$x = \left(0,1542 \cdot \frac{M_{Ag^+}}{M_{AgCl}}\right) \text{ g } Ag^+.$$

8.34. $x = p \cdot \dfrac{M_A}{M_{AX}}$.

8.35. $M_{Al_2O_3}$ .... 2 M_{Al}
0,5224 g x

$$x = \left(0.5224 \cdot \frac{2M_{Al}}{M_{Al_2O_3}}\right) \text{ g Al.}$$

8.36. constantă;

$$F = \frac{M_A}{M_{AX}}.$$

8.37. $x = p \cdot F$
numărul care arată ce cantitate din componentul de determinat se găsește într-un gram din forma sub care se cîntărește componentul analizat.

8.38. $Na^+ + Br^- + Ag^+ + NO_3^- \longrightarrow AgBr\downarrow + Na^+ + NO_3^-$

$AgBr\downarrow + \frac{1}{2} Cl_2 \longrightarrow AgCl\downarrow + \frac{1}{2} Br_2$

$$F = \frac{M_{NaBr}}{M_{AgCl}}.$$

8.39. 1) $F = \frac{M_{Ba}}{M_{BaSO_4}}$;

2) $F = \frac{M_S}{M_{BaSO_4}}$;

3) $F = \frac{M_{S_2O_3}}{2M_{BaSO_4}}$.

8.40.

Nr. crt.	Componenta de determinat	Substanța cîntărită	Factorul de transformare gravimetric
1)	Mg^{2+}	$Mg_2P_2O_7$	$\frac{2M_{Mg^{2+}}}{M_{Mg_2P_2O_7}}$
2)	MgO	$Mg_2P_2O_7$	$\frac{2M_{MgO}}{M_{Mg_2P_2O_7}}$
3)	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	$\frac{M_{P_2O_5}}{M_{Mg_2P_2O_7}}$
4)	PO_4^{3-}	$Mg_2P_2O_7$	$\frac{2M_{PO_4^{3-}}}{M_{Mg_2P_2O_7}}$

8.41. *a*) Întrucît $M_{AgI} > M_{AgCl}$, procentul de argint este mai mic în AgI, deci această metodă este preferată.

b) mică; $\frac{M_{Ag^+}}{M_{AgI}} < \frac{M_{Ag^+}}{M_{AgCl}}$

8.42. *a)* $F_I = \frac{2M_{Al}}{M_{Al_2O_3}} = \frac{2 \cdot 26,9815}{101,9612} = 0,5293;$

$$F_{II} = \frac{M_{Al}}{M_{Al(Ox)_3}} = \frac{26,9815}{459,4441} = 0,0587.$$

b) Metoda cu oxichinolină este de preferat, avînd un factor de transformare gravimetric mai mic.

8.43. a g probă conține $p \cdot F$ g component A

100 g x

$$x = \left(\frac{p \cdot F}{a} \cdot 100\right)\% \text{ A în proba analizată.}$$

8.44. 1) 0,8862 g marmoră .... 0,9724 · 0,3129 g Ca

100 g x

$$x = \frac{0,9724 \cdot 0,3129 \cdot 100}{0,8862} = 34,33\% \text{ Ca.}$$

2) 0,8862 g marmoră .... 0,9724 · 0,4310 g CaO

100 g .... y

$$y = \frac{0,9724 \cdot 0,4310}{0,8862} \cdot 100 = 47,29\% \text{ CaO.}$$

3) 0,8862 g marmoră .... 0,9724 · 0,7692 g $CaCO_3$

100 g .... z

$$z = \frac{0,9724 \cdot 0,7692}{0,8862} \cdot 100 = 84,40\% \text{ CaCO}_3.$$

8.45. *a)* $F = \frac{2M_{Fe}}{M_{Fe_2O_3}} = 0,6994.$

b) 0,9875 g minereu .... 0,5423 · 0,6994 g Fe

100 g x

$$x = \frac{0,5423 \cdot 0,6994}{0,9875} \cdot 100 = 38,41\% \text{ Fe.}$$

8.46. *a)* Dintre soluțiile indicate, este de preferat amoniacul (sol. 3).

Soluția 1) de NaOH, în exces, poate dizolva hidroxidul de aluminiu:

$$Al(OH)_3 + NaOH \longrightarrow Na[Al(OH)_4]$$

Soluția 2) nu poate fi utilizată, deoarece cu H_2SO_4 folosit la dizolvarea aliajului ar precipita $CaSO_4$ alături de $Al(OH)_3$.

b) $F = \frac{2M_{Al}}{M_{Al_2O_3}} = 0,5292.$

c) 0,9864 g aliaj .... 0,6248 · 0,5292 g Al

100 g x

$$x = \frac{0,6248 \cdot 0,5292}{0,9864} \cdot 100 = 33,52\% \text{ Al.}$$

8.47. $x \cdot \frac{M_{AgCl}}{M_{NaCl}} + (a - x)\frac{M_{AgCl}}{M_{KCl}} = p;$

nu dă.

8.48. *a)* Notăm:

$$x = g\ NH_4Cl;\ y = g\ KCl;$$
$$y = (0,6246 - x)\ g\ KCl.$$

Atunci:

$$x \cdot \frac{M_{AgCl}}{M_{NH_4Cl}} + (0,6246 - x) \cdot \frac{M_{AgCl}}{M_{KCl}} = 1,4268\ g.$$
$$x . 2,6793 + (0,6246 - x) \cdot 1,9224 = 1,4268;$$
$$0,7569 \cdot x = 0,2261;\ x = 0,2987\ g\ NH_4Cl.$$
$$y = 0,6246 - 0,2987;\quad y = 0,3259\ g\ KCl.$$

b) 0,6246 g amestec .... 0,2987 g NH_4Cl .... 0,3259 g KCl

100 g .... x' .... y'

$$x' = \frac{0,2987 \cdot 100}{0,6246} = 47,82\%\ NH_4Cl;\quad y' = \frac{0,3259 \cdot 100}{0,6246} = 52,18\%\ KCl.$$

8.49. $x : y : z = \frac{a}{M_A} : \frac{b}{M_B} : \frac{c}{M_C}.$

8.50. $x : y : z = \frac{21,6}{23} : \frac{33,3}{35,5} : \frac{45,1}{16};$

$$x : y : z = 0,939 : 0,938 : 2,819 = \frac{0,939}{0,938} : \frac{0,938}{0,938} : \frac{2,819}{0,938} \simeq 1 : 1 : 3.$$

Deci:

$$Na_xCl_yO_z = NaClO_3.$$

8.51. *a)* $x : y = \frac{63,53}{56} : \frac{36,47}{32} = 1,134 : 1,139 \simeq 1 : 1.$

Deci $Fe_xS_y = FeS$.

b) $100 - 46,55 = 53,45\%$ S.

$$x : y = \frac{46,55}{56} : \frac{53,45}{32} = 0,831 : 1,670 \simeq 1 : 2.$$

Deci $Fe_xS_y = FeS_2$.

c) $100 - 46,27 = 53,73\%$ Fe.

$$x : y = \frac{53,73}{56} : \frac{46,27}{32} = 0,959 : 1,446 = 1 : 1,5 = 2 : 3.$$

Deci $Fe_xS_y = Fe_2S_3$.

8.52. 1) $\frac{26,57}{39,1} : \frac{35,36}{52} : \frac{38,07}{16} = 0,679 : 0,680 : 2,379 \simeq 1 : 1 : 3,5 = 2 : 2 : 7;\quad K_2Cr_2O_7$

2) $\frac{56,14}{161} : \frac{43,86}{18} = 0,349 : 2,437 \simeq 1 : 7;\ ZnSO_4 \cdot 7H_2O$

3) $\frac{27,16}{40} : \frac{60,70}{60} : \frac{12,14}{18} = 0,679 : 1,012 : 0,674 \simeq 1 : 1,5 : 1 = 2 : 3 : 2;$

$2MgO \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$.

9.1. exact; măsurat; titrimetrice; volumetrice.

9.2. mici; titrare.
titrant;
titrimetrie.

9.3. Operația de *titrare* nu poate fi identificată cu operația de *măsurare a volumelor*. Spre exemplu, în unele analize sînt măsurate volume de gaz, ceea ce nu reprezintă o titrare. Din aceste considerente termenul de *titrimetrie* este de preferat.

9.4. *1)* Trebuie;
2) Trebuie;
3) ușor sesizabil;
4) totală.

9.5. *1)* proton;
2) electron;
3) ion;
4) moleculă.

9.6. *1)* H^+ sau H_3O^+; $HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$ (sau simplu: $H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$)
2) Redox; e^-.
3) Precipitare; $Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl$
4) Complexare; $Ag^+ + 2CN^- \longrightarrow [Ag(CN)_2]^-$

9.7. *1)* echivalență; punct.
2) final.

9.8. apropiat.
Cel mai simplu procedeu, pentru eliminarea erorii punctului final, îl reprezintă standardizarea titrantului în același mod, în care acesta va fi folosit în analiză.

9.9. *1) Chimice* { Ex. — schimbarea culorii soluției;
— apariția unui precipitat etc.

2) Fizice { Ex. — conductibilitatea electrică a soluției;
— potențial electric;
— absorbția optică etc.

9.10. indicatori de culoare.

9.11. standard (sau soluții etalon).
standard sau etalon primare; soluții standard (sau etalon) primare.

9.12. *a)* Dintre substanțele indicate, îndeplinesc condițiile substanțele standard primare: $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$; Na_2CO_3; $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$; Ftalat acid de potasiu.
b) Substanțele care nu sînt standarde primare pot fi folosite la prepararea unor soluții aproximative, a căror concentrație se determină, apoi, prin titrare față de o cantitate cîntărită de substanță standard primară, sau un volum măsurat de soluție standardizată. Aceste soluții se numesc *soluții standard secundare*.

9.13. Dintre condițiile enumerate doar 5, este esențială.

9.14. $K_2Cr_2O_7$.

9.15. Soluții standard se pot obține, prin cîntărirea exactă și dizolvarea substanței în balon cotat, numai în cazul în care substanța respectivă este *standard primară*.

Întrucît KOH nu este o substanță standard primară (în prezența CO_2 din atmosferă se carbonatează rapid făcînd imposibilă cîntărirea exactă la balanță analitică) aceasta, nu poate fi folosită la obținerea soluției standard de KOH 0,1 *n*, prin simpla cîntărire a cantității echivalente de KOH (5,6109 g pentru 1 l de soluție 0,1 *n*). Concentrația hidroxidului de potasiu într-o astfel de soluție, va fi mai mică de 0,1 *n*, datorită carbonatării unei părți din KOH cîntărit.

9.16. *a)* Ftalat acid de potasiu
b) mare.

9.17. $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$.

9.18. factorului; 1.

9.19. $F = \frac{C_r}{C_t}$.

a) $F = \frac{n_r}{n_t} = \frac{T_r}{T_t}$.

b) $F = \frac{\frac{1}{V_r}}{\frac{1}{V_t}} = \frac{V_t}{V_r}$.

9.20. *a)* mare
b) subunitar.

9.21. *a)* 1 000 cm^3 sol. HCl exact 0,1 *n* conține 0,1 × 36,5 g HCl
1 cm^3 .... T_t

$$T_t = \frac{0,1 \times 36,5}{1\,000} = 0,00365 \text{ g/cm}^3.$$

$$F = \frac{T_r}{T_t} = \frac{0,00395}{0,00365} = 1,0825.$$

b) 1,0825
c) 1,0825

9.22. *a)* 15
b) 1 cm^3 din soluția dată de NaOH ~ 0,1 *n* este echivalentă cu 0,9855 cm^3, din soluția de HCl 0,1 *n* (exactă)

Deci: 1 cm^3 NaOH ~ 0,1 *n* .... 0,9855 cm^3 HCl 0,1 *n*
15 cm^3 x
$x = 15 \cdot 0,9855 = 14,78$ cm^3 HCl 0,1 *n*.

c) $F = \frac{V_{HCl\ 0,1}}{V_{NaOH\ \approx\ 0,1\ n}} = \frac{14,78}{15} = 0,9855.$

d) $V_1 \cdot F_1 = V_2 \cdot F_2$.

9.23. invers

a) $\frac{n_1}{n_2} = \frac{V_2}{V_1}$, sau $n_1V_1 = n_2V_2$.

b) $V_2 = \frac{n_1V_1}{n_2} = \frac{2 \cdot 25}{0,1} = 500 \text{ cm}^3$.

9.24. $n_1V_1 = n_2V_2$;

$$n_1 = \frac{n_2V_2}{V_1} = \frac{0,1 \cdot 500}{25} = 2.$$

9.25. egal

a) $F = \dfrac{a \cdot 1\,000}{0,1 \cdot E_s \cdot V}$.

b) $F = \dfrac{a \cdot 1}{V \cdot 0,1 \text{ meq}_{(s)}}$.

9.26. 0,1 × 190,69 g Borax .... 1 000 cm³ sol. HCl exact 0,1 *n*

a g .... $V_r \times F$

$$F = \frac{a \times 1000}{V_r \times 0,1 \times 190,69}.$$

Înlocuindu-se a și V_r cu valorile din tabel se obțin:

1) 1,0134; *2)* 1,0168; *3)* 1,0141.

Întrucît valoarea factorului obținut la titrarea 2) diferă de ceilalți cu mai mult de 0,002, se va considera factorul mediu obținut din titrările 1) și 3).

Deci, $F = 1,0138$.

Pentru determinări de mare precizie sînt necesare date mai numeroase, iar eliminarea valorilor dubioase se face după criterii statistice.

9.27. 1 000 cm³ sol. NaOH .... $(0,1 \times E)$ g

10 cm³ .... x (minim)

(40 cm³ .... x') (maxim)

$$x = \frac{10 \cdot 1 \cdot E}{1\,000}; \quad x' = \frac{40 \cdot 0,1 \cdot E}{1\,000}.$$

Înlocuindu-se masele echivalente ale standardelor se obțin:

1) 0,06 — 0,25 g;

2) 0,15 — 0,60 g;

3) 0,2 — 0,8 g;

4) 0,4 — 1,6 g.

9.28. Funcție de capacitatea biuretei folosite (50 cm³) cantitatea maximă de probă care trebuie cîntărită se calculează astfel:

1 000 cm³ sol. $KMnO_4$ 0,1 *n* reacționează cu $0,1 \cdot E = 6,7$ g $Na_2C_2O_4$

50 x

$$x \simeq 0,34 \text{ g}.$$

Deci, pentru a nu se depăși volumul de 50 cm³ la titrare, trebuie să se cîntărească probe mai mici de 0,34 g.

Probele *1)*, *2)* și *3)* necesită la titrare volume de 129; 102 și respectiv 109 cm³, deci, mult mai mari decît capacitatea biuretei cu care s-a titrat.

9.29. *a)* concentrată

b) Soluția fiind mai concentrată trebuie diluată.

$V_1 \cdot F_1 = V_2 \cdot F_2$;

$$V_2 = \frac{V_1F_1}{F_2} = \frac{720 \cdot 1,325}{1} = 954 \text{ cm}^3.$$

Deci, soluției trebuie să i se adauge:

$$954 - 750 = 204 \text{ cm}^3 \text{ apă}.$$

9.30. *a)* $F = \frac{V_t}{V_r}$; $F_1 = \frac{20}{26,48} = 0,7553$; $F_2 = \frac{20}{26,45} = 0,7561$; $F_3 = \frac{20}{26,50} = 0,7547$. $F_{mediu} = 0,7554$.

b) diluată.

c) Soluția fiind mai diluată, trebuie să i se adauge NaOH.

$F = \frac{T_r}{T_t}$; $T_r = F \cdot T_t = 0,7554 \cdot 0,004 = 0,0030$ g NaOH/cm³.

Pentru ca soluția să fie **exact** 0,1 *n* (deci cu $F = 1$). trebuie să se adauge **pentru** 1 cm³, o cantitate de 0,004−0,003 = 0,001 g NaOH.

1 cm³ .... 0,001 g NaOH
850 cm³ .... *x*

$x = 0,85$ g NaOH.

Deci, soluției trebuie să i se adauge 0,85 g NaOH.

9.31. 1 200; > 0,1 *n*.

9.32. *a)* $V_1n_1 = V_2n_2$;

b) $V_1 \cdot 0,1062 = 1\,000 \cdot 0,1$;

$V_1 = \frac{1\,000 \cdot 0,1}{0,1036} = 965,25$ cm³ H_2SO_4 0,1036 *n*.

Măsurarea cu acuratețe a 965,25 cm³ soluție este dificilă, de aceea, într-un balon **cotat** de 1 000 cm³, curat și uscat, se va măsura cu biureta un volum de **1 000−965,25 =** = 34,75 cm³ apă distilată, apoi se va aduce la semn cu soluție de H_2SO_4 **0,1036 *n*.**

9.33. 1°. 25 × 1 000 = 25 000 cm³ = 25 l sol. HCl ∼ 2 *n*.

2°. *a)* $F = \frac{V_t}{V_r}$;

Pentru calcularea volumului teoretic de titrant, V_t, se raționează **astfel:**
2 × 190,69 g bora**x** sînt echivalente cu 1 000 cm³ sol. HCl 2 *n*
a g .... V_t cm³ sol. HCl 2 *n*

$$V_t = \frac{a \cdot 1\,000}{2 \cdot 190,69};$$

Înlocuindu-se valorile din tabel se obțin:
1) $V_t = 15,327$; *2)* $V_t = 19,060$; *3)* $V_t = 17,090$; *4)* $V_t = 22,123$; *5)* $V_t = 18,098$.
De asemenea, pentru *F*:
1) $F = 1,0629$; *2)* $F = 1,0630$; *3)* $F = 1,0628$; *4)* $F = 1,0626$; *5)* $F = 1,0627$,
și respectiv *n*: *1)* $n = 2,1258$; *2)* $n = 2,1260$; *3)* $n = 2,1256$; *4)* $n = 2,1262$; *5)* $n = 2,1254$.

$n_{medie} = 2,1258$ eq.g/l.

b) 2,1258 × 36,5 g HCl se găsesc în 1 000 cm³ sol. HCl 2,1258 *n*
3,65/2 g (necesari pentru o fiolă).......... *x*

$x = 23,52$ cm³, sau: $V_1n_1 = V_2n_2$; $V_1 = \frac{500 \cdot 0,1}{2,1258} = 23,52$ cm³.

3°. (25 000−250)/23,52 = 1052; Deci, 52 fiole realizate peste plan.

9.34. 1) *Titrarea directă* constă în titrarea probei de analizat „direct" cu titrantul de concentrație cunoscută, din volumul căruia se determină conținutul componentului de analizat.

2) *Titrarea prin diferență sau inversă* constă în adăugarea unei cantități cunoscute, în exces, de titrant (R) și determinarea excesului, prin titrare cu ajutorul unui titrant auxiliar (R′). Volumul de titrant, R, necesar pentru titrarea componentului de analizat se află din diferența:

$$V_R - V_{R'}$$

3) *Titrarea indirectă* constă în tratarea componentei de analizat cu un reactiv, care duce la apariția unei substanțe ce poate fi titrată cu un titrant de concentrație cunoscută. Din relațiile stoechiometrice ce se stabilesc între componentul de analizat și produsul de reacție, se determină conținutul probei de analizat.

9.35. *1) Metoda titrimetrică directă;*
2) Metoda titrimetrică indirectă;
3) Metoda titrimetrică prin diferență sau inversă.

9.36. *a)* Numărul de miliechivalenți HCl, care au reacționat cu carbonatul de calciu din probă, se află din diferența:

nr. meq. $CaCO_3 = V_{HCl} \cdot n_{HCl} \cdot F_{HCl} - V_{NaOH} \cdot n_{NaOH} \cdot F_{NaOH} =$
$= 50{,}00 \cdot 0{,}1 \cdot 1 - 6{,}25 \cdot 0{,}1 \cdot 1{,}0124 = 4{,}3673$ meq. $CaCO_3 \cdot$
$\cdot$ 1 meq. $CaCO_3$ = 0,050044 g $CaCO_3$
4,3673 .... x $\Big\}$ $x = 0{,}2186$ g $CaCO_3$

b) 0,2301 g calcar conțin 0,2186 g $CaCO_3$
100 g .... y

$$y = \frac{0{,}2186 \cdot 100}{0{,}2301} = 95\%\ CaCO_3.$$

9.37. *1)* $K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 \longrightarrow 3I_2 + Cr_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$
2) $3I_2 + 6Na_2S_2O_3 \longrightarrow 6NaI + 3Na_2S_4O_6$

9.38. *a)* nu reacționează.
1) $CaCO_3 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$
2) $CaCl_2 + Na_2C_2O_4 \longrightarrow CaC_2O_4 + 2NaCl$
3) $CaC_2O_4 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + H_2C_2O_4$
4) $5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$

b) 1 000 cm³ sol. $KMnO_4$ 0,1 *n*.... $\frac{E}{10}$ g $H_2C_2O_4$.... $\frac{E_{Ca}}{10} = 2{,}004$ g Ca^{2+}
42,15 · 1,0085 x

$$x = \frac{42{,}15 \cdot 1{,}0085 \cdot 2{,}004}{1\,000} = 0{,}0852\ \text{g}\ Ca^{2+}.$$

c) 100 g $CaCO_3$ .... 40,08 g Ca^{2+}
y 0,0852

$$y = \frac{0{,}0852 \cdot 100}{40{,}08} = 0{,}2126\ \text{g}\ CaCO_3.$$

În 0,2674 g calcar, se găsesc 0,2126 g $CaCO_3$
100 g .... z

$$z = \frac{0{,}2126 \cdot 100}{0{,}2674} = 79{,}50\%\ CaCO_3.$$

9.39. *a)* V. Fig. R.—9.1.
b) Curbă de titrare.

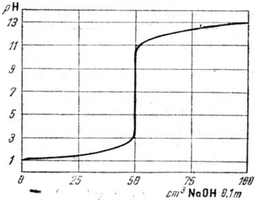


Fig. R.-9.1. Variația *p*H-ului în cursul titrării unui acid cu o bază.

9.40. 1) HCl fiind un acid tare în soluție este complet ionizat.

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$
$$[H_3O^+] = 0,1\ m.$$
$$pH = lg[H_3O^+] = 1,00.$$

2) În timpul titrării are loc echilibrul:

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftarrows 2H_2O$$

care este practic total deplasat către dreapta.

Deci, s-au neutralizat 10 cm^3 HCl, iar volumul total = 60 cm^3.

$$[H_3O^+] = \frac{40 \cdot 0,10}{60} = 6,67 \cdot 10^{-2}\ moli/l;$$
$$pH = 1,18.$$

3) La punctul de echivalență întreaga cantitate de acid a fost neutralizată, iar volumul total de soluție = 100 cm^3.

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}\ moli/l;$$
$$pH = 7,00.$$

4) După echivalență pH-ul va fi dat de cei 10 cm^3 soluție NaOH (bază tare) adăugați în exces, care se găsesc într-un volum total de 110 cm^3 soluție:

$$[OH^-] = \frac{10 \cdot 0,1}{110} = 9,1 \cdot 10^{-3}\ moli/l;$$
$$pOH = 2,04.$$
$$pH = 14\text{-}pOH = 14-2,04 = 11,96.$$

9.41. Întrucît curba de titrare pornește de la un pH bazic reprezintă *titrarea unei baze cu un acid.*

Deci, afirmația 1 nu se referă la figura 9.2, în schimb afirmațiile, 2 și 3, da.

Curba de titrare a fost reprezentată pînă la 20 cm^3 soluție de titrant, dar punctul de echivalență este la 10 cm^3.

Întrucît concentrațiile sînt egale și se titrează o bază tare cu un acid tare, proba de analizat a conținut 10 cm^3 bază, deci, afirmația 4 nu se referă la figura 9.2. Întrucît pH-ul inițial este 13, $[H_3O^+] = 10^{-13}$, iar:

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-13}} = 10^{-1}\ moli/l.$$

De asemenea, pH-ul final fiind, $pH = 1$, $[H_3O^+] = 10^{-1}$ moli/l.

Deci, afirmația 5 este corectă.

9.42. Cu cît soluțiile sînt mai concentrate, saltul la punctul de echivalență este mai mare. Funcție de pH-ul inițial și final al titrării se deduc concentrațiile:

1 — 10^{-3};
2 — 10^{-2};
3 — 10^{-1}.

9.43. echivalență;
indicatori.
Roșu de metil este galben în mediu *bazic* și roșu în mediu *acid.*

9.44. viraj; mijlocul.

Indicatorul HIn, avînd $pK_{HIn} = 5,00$, înseamnă că este un acid slab, care în soluție ionizează conform echilibrului:

$$HIn + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + I_n^-$$

caracterizat de constanta:

$$K_{HIn} = \frac{[H_3O^+][I_n^-]}{[HIn]},\ \text{sau}\ [H_3O^+] = \frac{K_{HIn} \cdot [HIn]}{[I_n^-]}.$$

Prin logaritmare:

$$pH = pK_{HIn} - \lg \frac{[HIn]}{[I_n^-]}.$$

Atunci:

1) $$pH = 5{,}00 - \lg \frac{1\,000}{1} = 2{,}00;$$

2) $$pH = 5{,}00 - \lg \frac{100}{1} = 3{,}00;$$

În același mod:

3) $pH = 4{,}00$;
4) $pH = 5{,}00$;
5) $pH = 6{,}00$;
6) $pH = 7{,}00$;
7) $pH = 8{,}00$.

9.45. *a)* Prima schimbare sensibilă a culorii indicatorului apare pentru ochiul omenesc, atunci cînd 1 parte din culoarea formei bazice a indicatorului, se găsește alături de 10 părți din culoarea formei acide, a indicatorului.

Deci $[HIn]/[I_n^-] = 10/1$.

Atunci:

$$pH = pK_{HIn} - \lg \frac{10}{1} = pK_{HIn} - 1.$$

În mod analog, ultima schimbare sensibilă a culorii indicatorului apare, atunci cînd, $[HIn]/[I_n^-] = 1/10$. Atunci:

$$pH = pK_{HIn} - \lg \frac{1}{10} = pK_{HIn} + 1.$$

Deci, domeniul de viraj al indicatorului poate fi sesizat pe un interval de ~ 2 unități de pH în jurul valorii pK_{HIn}.

$$\Delta pH = pK_{HIn} \pm 1.$$

b) Întrucît nu toate combinațiile de culori pot fi sesizate la același raport, nici domeniile de viraj ale indicatorilor nu sînt toate de 2 unități de pH.

9.46. Întrucît intervalele de viraj ale Fenolftaleinei și Roșului de metil se găsesc în domeniul de pH al punctului de echivalență, pentru ambele probe, doar acești indicatori vor putea fi folosiți.

Deci, *b* este răspunsul corect.

9.47. *a)* V. Fig. R—9.5.

b) 2 — curba de titrare a 50 cm^3 soluție acid tare 0,1 *m* cu NaOH 0,1 *m*.

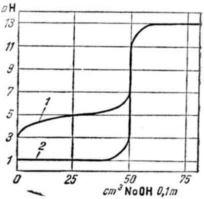


Fig. R-9.5.

9.48. Operația de titrare nu este un simplu proces de schimbare a pH-ului soluției, de la o anumită valoare, la $p\mathrm{H} = 7$. Mai degrabă, este o adăugare a unui număr de echivalenți de bază, peste numărul de echivalenți de acid, din soluția de analizat. Întrucît probele de acizi monobazici, indicați în tabel, au volume și concentrații identice, rezultă că și numărul de echivalenți de acizi, care trebuie neutralizați, este egal, ceea ce, necesită cantități egale de bază pentru titrare. Ar fi greșit să credem, că HCl ar necesita cea mai mare cantitate de bază pentru neutralizare. Faptul că ceilalți acizi sînt slabi și deci, parțial ionizați, nu duce la un consum mai mic de bază, întrucît echilibrele de ionizare ale acizilor slabi sînt deplasate mereu către dreapta, prin adăugarea bazei pînă la totala ionizare a acizilor. Deci, toate probele vor consuma aceeași cantitate de bază.

9.49. Întrucît curba de titrare pornește de la valori mici ale pH-ului, rezultă că, proba necunoscută este un acid, deci, afirmațiile 1, 3 și 5 pot fi eliminate ca incorecte. Punctul de echivalență se află la 50 cm^3 KOH 0,01 *m*. Întrucît 5 cm^3 acid au fost titrați cu 50 cm^3 KOH 0,01 *m*, concentrația acidului este de 10 ori mai mare decît a bazei, deci 0,1 *m* (afirmația 6 poate fi eliminată ca incorectă).

În final, dintre afirmațiile 2 și 4 corectă este afirmația 4, întrucît soluția necunoscută fiind 0,1 *m*, iar pH-ul inițial al acesteia fiind egal cu 1 (așa cum reiese din curba de titrare), rezultă că proba necunoscută este un acid tare, total ionizat.

9.50. Întrucît curba de titrare pornește de la valori mari ale pH-ului și se termină la valori mici ale acestuia, reprezintă titrarea *unei baze slabe* cu *acid tare*.

a) $V_{titrant} = 20$ cm^3 reprezintă volumul de echivalență;

b) La $V_{titrant} = 10$ cm^3, jumătate din baza slabă (A^-) a fost neutralizată și trecută în acidul conjugat al acesteia (HA). Atunci, din ecuația lui Henderson (v. și în Cap. 2. calculele privind echilibrele acido-bazice):

$$pH = pK_a - \lg \frac{C_{HA}}{C_{A^-}}.$$

Întrucît, $C_{HA} = C_{A^-}$, rezultă:

$$pH = pK_a.$$

$$(\text{sau } pK_b = 14 - pK_a).$$

9.51. *a)*

Titrant V (cm^3)	pH	ΔV	ΔpH	$\bar{V}$ *(media)*	$\frac{\Delta pH}{\Delta V}$	$\bar{V}'$ *(media)*	$\frac{\Delta^2 pH}{\Delta V^2}$
36,00	6,40						
		1,00	0,35	36,50	0,35		
37,00	6,75					36,88	0,52
		0,50	0,37	37,25	0,74		
37,50	7,12					37,43	3,31
		0,20	0,38	37,60	1,90		
37,70	7,50					37,68	68,0
		0,10	0,35	37,75	3,50		
37,80	7,85					37,80	102,0
		0,10	1,37	37,85	13,70		
37,90	9,22					37,88	– 158,0
		0,10	0,58	37,95	5,80		
38,00	9,80					38,00	– 23,0
		0,10	0,35	38,05	3,50		
38,10	10,15					38,18	– 11,67
		0,20	0,35	38,20	1,75		
38,30	10,50					38,30	– 5,0
		0,20	0,15	38,40	0,75		
38,50	10,65					38,58	– 0,71
		0,50	0,25	38,75	0,50		
39,00	10,90					39,13	– 0,27
		1,00	0,30	39,50	0,30		
40,00	11,20						

b) V. Figurile R–9.8 și R–9.9.

c) $V_e = 37{,}85\ cm^3$.

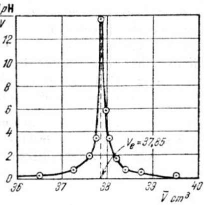


Fig. R-9.8. Diferențiala I a curbei de titrare acido-bazice.

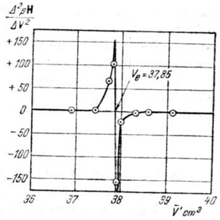


Fig. R-9.9. Diferențiala a II-a a curbei de titrare acido-bazice.

9.52. *a)* 1 – $K_a = 10^{-7}$; 2 – $K_a = 10^{-6}$; 3 – $K_a = 10^{-5}$.

b) Întrucît punctul de inflexiune al curbei de titrare se găsește la un $pH \sim 9$, singurul indicator, posibil a fi utilizat, este fenolftaleina, a cărui interval de viraj, 8,0–9,6, cuprinde și *p*H-ul punctului de echivalență.

9.53. *a)* două.

b) tare; slab.

9.54. *a)* Poziția 1 din legenda figurii se referă la curba punctată, iar 2 — se referă la cea continuă.

b) Punctul de inflexiune al curbei 1 (punctată) reprezintă neutralizarea celor doi acizi tari.

La curba 2 (continuă), punctul de inflexiune de la 25 cm^3 sol. NaOH reprezintă neutralizarea acidului tare (HCl), iar cel de la 50 cm^3 soluție NaOH, neutralizarea acidului slab (CH_3COOH).

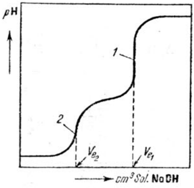


Fig. R-9.12. Curba de titrare a amestecului $CH_3-COOH + CCl_3-COOH$: *1*—CH_3—COOH; *2*—CCl_3—COOH.

9.55. *a)* Întrucît acidul tricloracetic este un acid tare, primul punct de inflexiune (notat pe figura R-9.12. cu 2) va corespunde neutralizării acestuia, iar apoi are loc neutralizarea acidului acetic (notația 1 pe figură).

b) Dacă raportul constantelor de aciditate ale unui acid dibazic, este $K_{a1}/K_{a2} > 10^4$, acesta se comportă, practic, ca un amestec de doi acizi, cu un aspect al curbei de titrare asemănător celei de la punctul *a*). Acidul malonic avînd $K_{a1}/K_{a2} = 2 \cdot 10^4$ reprezintă un astfel de exemplu.

9.56. *a)* În afara celor două puncte de inflexiune de la 15 și 25 cm³ HCl, care corespund celor două trepte de protonare a bazei, CO_3^{2-}, mai există un mic punct de inflexiune, care corespunde unei baze tari. Deci, proba a fost impurificată cu NaOH.

b) Din cele două puncte de inflexiune se deduce că pentru titrarea în cea de a 2-a treaptă, s-a consumat un volum de $25 - 15 = 10$ cm³ HCl 0,1 *m*.

1 000 cm³ sol. HCl 0,1 *m* conțin 0,1 moli HCl

10 .... *x*

$x = 0{,}001$ moli HCl.

$HCl + HCO_3^- \rightleftarrows H_2CO_3 + Cl^-$

1 mol HCl .... 1 mol HCO_3^-...... 1 mol Na_2CO_3

0,001 .... 0,001 moli Na_2CO_3

$0{,}001 \cdot 106 = 0{,}106$ g Na_2CO_3.

9.57. *a)* Carbonatul de sodiu este un electrolit tare, complet ionizat:

$Na_2CO_3 \longrightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}$

Ionul CO_3^{2-} format, este o bază care se protonează în trepte, mult diferențiate $\left(\frac{k_{a1}}{k_{a2}} \sim 10^4\right)$ corespunzătoare celor două puncte de inflexiune ale curbei de titrare:

$$CO_3^{2-} + H_3O^+ \rightleftarrows HCO_3^- + H_2O$$

$$HCO_3^- + H_3O^+ \rightleftarrows H_2CO_3 + H_2O$$

b) Întrucît primul punct de echivalență a fost la 10 cm³, iar al 2-lea, la 20 cm³ HCl 0,01 *m*, rezultă că proba necunoscută este de 10 ori mai concentrată.

Deci: $C_{Na_2CO_3} = 0{,}1$ moli $\cdot$ l⁻¹.

c) Dat fiind că, la alegerea unui indicator trebuie să se țină seamă de faptul că punctul de echivalență trebuie să fie cît mai apropiat de mijlocul domeniului de *p*H al indicatorului, iar $\Delta pH \simeq pK_{HIn} \pm 1$, rezultă că, *fenolftaleina* și *metiloranjul* sînt indicatorii corespunzători pentru această titrare.

9.58. *(I)* $H_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + H_2PO_4^-$

$$k_{a1} = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7{,}5 \cdot 10^{-3};$$

(II) $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HPO_4^{2-}$

$$k_{a2} = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6{,}2 \cdot 10^{-8};$$

(III) $HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + PO_4^{3-}$

$$k_{a3} = \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4{,}8 \cdot 10^{-13}.$$

a) Pentru calculul $[H_3O^+]$, v. și 2.67.—2.96. în Cap. 2.

1) $[H_3O^+] = \sqrt{k_{a1} \cdot C} = \sqrt{7{,}5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1}} = 2{,}7 \cdot 10^{-2};$

$[H_3O^+] = \sqrt{k_{a1}(C - [H_3O^+])} = \sqrt{7{,}5 \cdot 10^{-3}(10^{-1} - 2{,}7 \cdot 10^{-2})};$

$[H_3O^+] = \sqrt{5{,}44 \cdot 10^{-4}} = 2{,}33 \cdot 10^{-2};$

$pH = 1{,}63.$

2) $pH = pK_{a_1} - \lg \frac{C_{H_3PO_4}}{C_{H_2PO_4^-}} = 2,12 - \lg \frac{\frac{5 \cdot 0,1}{45}}{\frac{20 \cdot 0,1}{45}};$

$pH = 2,12 - \lg 0,25 = 2,72;$

$[H_3O^+] = 1,9 \cdot 10^{-3}.$

3) $pH = 2,12 - \lg \frac{\frac{1 \cdot 0,1}{49}}{\frac{24 \cdot 0,1}{49}} = 3,50;$

$[H_3O^+] = 3,16 \cdot 10^{-4}.$

4) $[H_3O^+] = \sqrt{k_{a_1} \cdot k_{a_2}} = \sqrt{7,5 \cdot 10^{-3} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8}} = 2,16 \cdot 10^{-5};$

$pH = 4,67.$

5) $pH = pk_{a_2} - \lg \frac{C_{H_2PO_4^-}}{C_{HPO_4^{2-}}} = 7,21 - \lg \frac{\frac{24 \cdot 0,1}{51}}{\frac{1 \cdot 0,1}{51}};$

$pH = 5,83;$

$[H_3O^+] = 1,48 \cdot 10^{-6}.$

6) $pH = 7,21 - \lg \frac{\frac{22 \cdot 0,1}{53}}{\frac{3 \cdot 0,1}{53}} = 6,34;$

$[H_3O^+] = 4,57 \cdot 10^{-7}.$

7) $pH = 6,61;$

$[H_3O^+] = 2,45 \cdot 10^{-7}.$

8) $pH = 8,27;$ $[H_3O^+] = 5,3 \cdot 10^{-9}.$

9) $pH = 8,59;$ $[H_3O^+] = 2,5 \cdot 10^{-9}.$

10) $[H_3O^+] = \sqrt{k_{a_2} \cdot k_{a_3}} = \sqrt{6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 4,8 \cdot 10^{-13}}$

$[H_3O^+] = 1,73 \cdot 10^{-10};$

$pH = 9,76.$

11) $pH = 12,32 - \lg \frac{\frac{24 \cdot 0,1}{76}}{\frac{1 \cdot 0,1}{76}} = 10,94;$

$[H_3O^+] = 1,15 \cdot 10^{-11}.$

12) $pH = 12,32 - \lg \frac{\frac{20 \cdot 0,1}{80}}{\frac{5 \cdot 0,1}{80}} = 11,72;$

$[H_3O^+] = 1,92 \cdot 10^{-12}.$

13) $pH = 12,32 - \lg \frac{\frac{10 \cdot 0,1}{90}}{\frac{15 \cdot 0,1}{90}} = 12,50;$

$[H_3O^+] = 3,16 \cdot 10^{-13}.$

b) Figura R — 9.15.

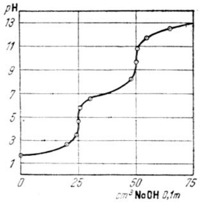


Fig. R-9.15. Curba de titrare a acidului fosforic cu hidroxid de sodiu.

c) Întrucît intervalele de viraj ale indicatorilor prezentaţi nu se apropie de punctele de inflexiune ale curbei de titrare a acidului fosforic (v. fig. R-9.15. de la pct. *b*), nici unul dintre aceşti indicatori nu pot fi utilizaţi.
Deci, răspunsul corect este 4.

9.59. *a)* $[Cl^-] = C_{KCl} = 0,1$ moli/l;

$pCl = -\lg 0,1 = 1,00.$

b) Ionii de argint adăugaţi precipită o cantitate echivalentă de ioni Cl^-. Atunci, concentraţia de Cl^-, rămasă neprecipitată, în volumul total de soluţie $V = 50 + 30 = 80$ cm³ este:

$$[Cl^-] = C_{KCl} - C_{AgNO_3}.$$

(s-a neglijat concentraţia ionilor Cl^-, proveniţi din solubilizarea precipitatului greu solubil de AgCl)

$$[Cl^-] = \frac{0,1 \cdot 50}{80} - \frac{0,1 \cdot 30}{80} = \frac{0,1 \cdot 20}{80} = \frac{0,1}{4} = 0,025 \text{ moli/l};$$

$$pCl = 1,60.$$

c) Punctul de echivalenţă se atinge, cînd s-au adăugat 50 cm³ $AgNO_3$. La acest punct întreaga cantitate de ioni Cl^- a fost precipitată, iar concentraţia la echilibru a ionilor Cl^-, va fi dictată de solubilitatea AgCl formate ($K_{ps} = 1 \cdot 10^{-10}$):

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = [Cl^-]^2;$$

$$[Cl^-] = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5};$$

$$pCl = 5,00.$$

d) *1)* $$[Ag^+] = C_{AgNO_3} - C_{KCl} = \frac{0,1 \cdot 60}{110} - \frac{0,1 \cdot 50}{110} = \frac{1}{110} = 9,1 \cdot 10^{-3};$$

$$pAg = -\lg[Ag^+] = 2,04.$$

2) Din produsul de solubilitate rezultă:

$$pCl = pK_{ps} - pAg = 10 - 2,04 = 7,96.$$

9.60. 1°. Pentru modul de efectuare a calculelor vezi şi problema **9.59.**

1) $[Br^-] = C_{NaBr} = 0,1$ moli/l;

$pBr = -\lg 0,1 = 1,00.$

2) $$[Br^-] = \frac{(50-25) \cdot 0,1}{50 + 25} + \frac{K_{ps}}{[Ag^+]} \simeq \frac{(50-25) \cdot 0,1}{75} = 0,0333 \text{ moli/l};$$

$pBr = 1,48$; $pAg = pK_{ps} - pBr = 12,28 - 1,48 = 10,80.$

3) $$[Br^-] = \frac{(50-49) \cdot 0,1}{99} \simeq 1 \cdot 10^{-3} \text{ moli/l};$$

$pBr = 3,00$; $pAg = 12,28 - 3,00 = 9,28.$

4) $[Br^-] = \frac{(50 - 49,9)\ 0,1}{99,9} \simeq 1 \cdot 10^{-4}$ moli/l;

$pBr^- = 4,00$; $pAg = 8,28$.

5) $[Br^-] = [Ag^+] = \sqrt{K_{ps}} = 7,2 \cdot 10^{-7}$ moli/l;

$pBr = pAg = 6,14$.

6) $[Ag^+] = \frac{(51 - 50) \cdot 0,1}{101} = 9,9 \cdot 10^{-4}$ moli/l;

$pAg = 3,00$; $pBr = 12,28 - 3,00 = 9,28$.

7) $[Ag^+] = \frac{(75 - 50) \cdot 0,1}{125} = 2 \cdot 10^{-2}$ moli/l;

$pAg = 1,70$; $pBr = 12,28 - 1,70 = 10,58$.

8) $[Ag^+] = \frac{(100 - 50) \cdot 0,1}{150} = 0,033$ moli/l;

$pAg = 1,48$; $pBr = 12,28 - 1,48 = 10,8$.

2°. *a)* Figura R-9.16.

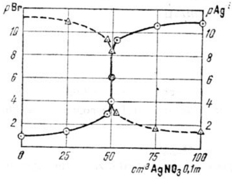


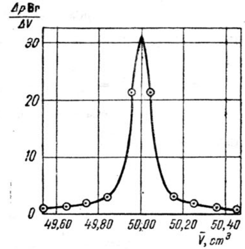
Fig. R-9.16. Curbe de titrare prin reacţii de precipitare a Br^- cu $AgNO_3$.

b) $V_e = 50$ cm³.

3°. pBr, se calculează în mod asemănător cu punctul **1°**, iar celelalte rubrici ale tabelului ca în problema **9.50.**

Nr. crt.	$V_{titrant}$, cm³	pBr	ΔV	ΔpBr	$\overline{V}$ *(medie)*	$\frac{\Delta pBr}{\Delta V}$
1)	49,50	3,30				
			0,1	0,10	49,55	**1,0**
2)	49,60	3,40				
			0,1	0,12	49,65	**1,2**
3)	49,70	3,52				
			0,1	0,18	49,75	**1,8**
4)	49,80	3,70				
			0,1	0,30	49,85	**3,0**
5)	49,90	4,00				
			0,1	2,14	49,95	**21,4**
6)	50,00	6,14				
			0,1	2,14	50,05	**21,4**
7)	50,10	8,28				
			0,1	0,30	50,15	**3,0**
8)	50,20	8,58				
			0,1	0,18	50,25	**1,8**
9)	50,30	8,76				
			0,1	0,12	50,35	**1,2**
10)	50,40	8,88				
			0,1	0,10	50,45	**1,0**
11)	50,50	8,98				

Fig. R-9.17. Diferențiala I, a curbei de titrare a Br^- cu $AgNO_3$.



9.61. *a)* Treptele curbelor de titrare, în cazul reacțiilor de precipitare, sînt cu atît mai pronunțate cu cît compușii rezultați sînt mai greu solubili. Dintre halogenurile de argint, cea mai ușor solubilă este AgCl, iar cea mai greu solubilă este AgI. În aceste condiții, curba de titrare cu treapta cea mai mică corespunde titrării KCl(1), cea mijlocie KBr(2), iar cea mai mare KI(3).

b) Florura de potasiu nu precipită cu $AgNO_3$.

Deci, această reacție nu poate fi folosită la titrarea KF.

9.62. Dacă reprezentarea grafică, în coordonate pAg-V_{AgNO_3}, s-ar referi la un amestec de halogenuri, curba de titrare ar trebui să pornească de la valori mari ale pAg ($pAg = -\lg [Ag^+]$) și să se termine la valori mici ale acesteia (v. problema **9.60**).

Deci, curba din figura 9.19, nu se referă la titrarea niciunui amestec de halogenuri cu $AgNO_3$, afirmația 5 fiind corectă.

9.63. *a)* Întrucît raportul constantelor produselor de solubilitate, ale halogenurilor respective de argint, este mai mare de 10^4 (respectiv 10^6), la titrarea amestecului, se obține o curbă de titrare cu trepte distincte, care indică punctele de echivalență:

1) la $V_{AgNO_3} = 10\ cm^3$, pentru titrarea I^-(AgI este mai greu solubil decît AgCl);

2) la $V_{AgNO_3} = 15\ cm^3$, pentru titrare $I^- + Cl^-$.

b) 1) 1 000 cm^3 $AgNO_3$ 0,1 *m* .... $0,1 \cdot 35,457$ g Cl^-

(25 – 10) cm^3..................... x

$$x = \frac{15 \cdot 0,1 \cdot 35,457}{1\,000} = 0,0532 \text{ g } Cl^-.$$

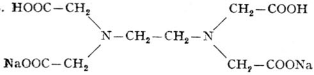
2) 1 000 cm^3 $AgNO_3$ 0,1 *m* .... $0,1 \cdot 126,904$ g I^-

10 cm^3......................... y

$y = 0,1269$ g I^-.

9.64. Dintre afirmațiile propuse, 3 explică cel mai bine de ce reacția respectivă nu poate fi folosită la titrarea complexometrică a Cu^{2+}.

9.65.



Sare disodică a acidului etilendiaminotetraacetic
(EDTA)

9.66. *a) 1)* $[Ca^{2+}] = C_{Ca^{2+}} = 0{,}01\ m;$

$$pCa = -\lg 0{,}01 = 2.$$

2) $[Ca^{2+}] = C_{Ca^{2+}} - C_{EDTA} = \dfrac{0{,}01 \cdot 50}{70} - \dfrac{0{,}01 \cdot 20}{70} =$

$$= \frac{0{,}5 - 0{,}2}{70} = \frac{0{,}3}{70} = 0{,}0043\ m;$$

$$pCa = -\lg 0{,}0043 = 2{,}37.$$

3) $[CaY^{2-}] = C_{Ca^{2+}} = \dfrac{0{,}01 \cdot 50}{100} = 5 \cdot 10^{-3}\ m;$

$$K = 1{,}8 \cdot 10^{10} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][Y^{4-}]};$$

$$[Ca^{2+}] = [Y^{4-}];$$

$$[Ca^{2+}]^2 = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{1{,}8 \cdot 10^{10}} = 2{,}78 \cdot 10^{-13};$$

$$[Ca^{2+}] = \sqrt{2{,}78 \cdot 10^{-13}} = 5{,}27 \cdot 10^{-7}\ m;$$

$$pCa = 6{,}28.$$

4) La 60 cm^3 titrant, avem 10 cm^3 în exces:

$$[Y^{4-}] = \frac{10 \cdot 0{,}01}{110} = 9 \cdot 10^{-4}\ m;$$

$$[CaY^{2-}] = C_{Ca^{2+}} = \frac{50 \cdot 0{,}01}{110} = 4{,}55 \cdot 10^{-3}\ m;$$

$$K = 1{,}8 \cdot 10^{10} = \frac{4{,}55 \cdot 10^{-3}}{[Ca^{2+}] \cdot 9 \times 10^{-4}};$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{4{,}55 \cdot 10^{-3}}{1{,}8 \cdot 10^{10} \cdot 9 \cdot 10^{-4}} = 2{,}8 \cdot 10^{-10}\ m;$$

$$pCa = 9{,}55.$$

b) Figura R — 9.21.

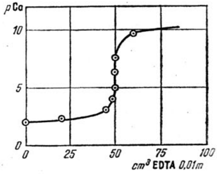


Fig. R-9.21. Curba de titrare complexometrică a Ca^{2+} cu EDTA.

9.67. Stabilitatea complecşilor cu EDTA este mai mare în mediu bazic datorită ionizării EDTA-ului.

Deci, curba cu treapta cea mai scurtă este la $pH = 5$, intermediara la $pH = 6$, iar cu treapta cea mai mare, la $pH = 7$.

9.68. Din relaţia lui N e r n s t (v. şi **5.25**):

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]},$$

se constată că potenţialul creşte cu creşterea concentraţiei în oxidant. În aceste condiţii, curba neîntreruptă reprezintă titrarea unui reducător, cu un oxidant şi trebuie notată

corespunzător legendei, cu 1, iar curba **punctată, reprezintă titrarea unui oxidant** cu un reducător și trebuie notată cu 2.

9.69. mare.

9.70. 1°. *a)* nu este; nu poate.

b) 1) $E = 0,78 + 0,059 \ \lg \ 1 = 0,78 \ \mathbf{V}.$

2) $E = 0,78 + 0,059 \lg \dfrac{90}{10} = 0,84 \ \mathbf{V}.$

c) $E = 0,78 + 0,059 \lg \dfrac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$;

$E = 1,44 + 0,059 \lg \dfrac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$;

$$2E = (0,78 + 1,44) + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}][Ce^{4+}]}{[Fe^{2+}][Ce^{3+}]}.$$

$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$; $[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}]$;

$$E = \frac{(0,78 + 1,44)}{2} = 1,11 \ \mathbf{V}.$$

d) 1) $E = 1,44 + 0,059 \lg \dfrac{1}{100} = 1,32 \ \mathbf{V}.$

2) $E = 1,44 + 0,059 \lg \dfrac{10}{100} = 1,38 \ \mathbf{V}.$

2°. V. figura R – 9.24.

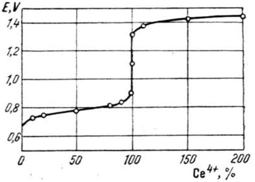


Fig. R-9.24. Curba de titrare redox a Fe^{2+} cu Ce^{4+}.

9.71. *a)*

$$E = E_1^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox_1]}{[Red_1]}; \qquad (1)$$

$$E = E_2^0 + \frac{0,059}{m} \lg \frac{[Ox_2]}{[Red_2]}. \qquad (2)$$

Înmulțindu-se ec. (1) cu n, iar ec. (2) cu m, se obțin:

$$nE = nE_1^0 + 0,059 \lg \frac{[Ox_1]}{[Red_1]}; \qquad (3)$$

și:

$$mE = mE_2^0 + 0,059 \lg \frac{[Ox_2]}{[Red_2]}. \qquad (4)$$

Însumîndu-se ecuația (3) și (4):

$$(n + m) E = (nE_1^0 + mE_2^0) + 0,059 \lg \frac{[Ox_1][Ox_2]}{[Red_1][Red_2]}.$$

Dar, la punctul de echivalență:

$$[Ox_1] = [Red_2], \text{ iar } [Ox_2] = [Red_1].$$

Atunci:

$$\lg \frac{[Ox_1][Ox_2]}{[Red_1][Red_2]} = \lg 1 = 0,$$

iar:

$$\boxed{E = \frac{nE_1^0 + mE_2^0}{n + m}}.$$

b) Cuplurile redox sînt:

$$Ce^{4+} + 1\ e^- \rightleftarrows Ce^{3+}$$
$$Sn^{4+} + 2\ e^- \rightleftarrows Sn^{2+}$$

Aplicînd relația de la punctul *a)*:

$$E = \frac{2E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} + E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}}{(2 + 1)},$$

se obține:

$$E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = \frac{3E - E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}}{2} = \frac{3 \cdot 0{,}64 - 1{,}61}{2} = 0{,}155 \text{ V}.$$

9.72. 1) $$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}.$$

La volumul de titrant = 25 cm³, jumătate din Fe^{3+} a fost redus la Fe^{2+}. Atunci:

$$[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}],$$

iar, termenul al 2-lea al ecuației lui N e r n s t devine egal cu zero. Deci, la acest punct al titrării:

$$E = E^0.$$

2) La $V_{titrant} = 50$ cm³, avem punctul de echivalență al titrării.

9.73. Numărul electronilor transferați în cursul unei reacții redox, duce la mărirea saltului la echivalență, nu a numărului de trepte, deci afirmația 1 este eronată.
Dat fiind faptul că, curba de titrare este crescătoare, înseamnă că, se titrează o soluție reducătoare. Deci afirmația 2 se elimină.
Întrucît curba de titrare prezintă două trepte, este vorba de titrarea unui amestec de doi reducători.
Deci afirmația 3 este corectă, iar 4 eronată.

9.74. *a)* V. figura R – 9.27.

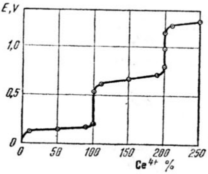


Fig. R-9.27 Curba de titrare redox a unui amestec de $Sn^{2+} + Fe^{2+}$ cu Ce^{4+}.

b) Întrucît Sn^{2+} este un reducător, mai puternic decît Fe^{2+} (v. potențialele standard), în cursul titrării cu soluția cerică, primul va fi oxidat Sn^{2+}, iar apoi Fe^{2+}.

Deci, prima treaptă de la 100% Ce^{4+}, corespunde punctului de echivalență pentru Sn^{2+}, iar cea de a 2-a treaptă, de la 200% Ce^{4+}, corespunde punctului de echivalență al Fe^{2+}. Alte puncte semnificative pe curba de titrare mai sînt, la 50% Ce^{4+} și 150% Ce^{4+}. La aceste puncte $E = E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}$ și respectiv $E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$.

9.75. Indicatorii redox de culoare se prezintă sub forma a doua structuri diferit colorate, una oxidată și alta redusă.

$$Ind_{Ox} + ze^- \rightleftarrows Ind_{Red};\ E^0_{Ind}.$$

Ecuația lui Nernst, pentru acest cuplu conjugat redox, are forma:

$$E = E^0_{Ind} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[Ind_{Ox}]}{[Ind_{Red}]}.$$

Pentru modificările sesizabile, de 1 : 10 și 10 : 1, ale raportului $[Ind_{Ox}]/[Ind_{Red}]$, vom avea:

$$E = E^0_{Ind} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{1}{10};$$

$$E = E^0_{Ind} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{10}{1}.$$

Intervalul de viraj va fi:

$$\Delta E = E^0_{Ind} \pm \frac{0,059}{z}.$$

Deci, $2 \cdot \frac{0,059}{z}$, în jurul potențialului standard al indicatorului.

9.76. 1° Întrucît punctul de echivalență se află în jurul valorii de 0,5 V, cel mai bun de utilizat este indicatorul Albastru de metilen, al cărui interval de viraj va fi $\pm \frac{0,059}{z}$, în jurul valorii potențialului său standard, + 0,53 V, care este foarte apropiat de potențialul punctului de echivalență al titrării (+ 0,5 V).

2°. *a*) Din relația lui Nernst:

$$E = E^0_{Ox_1/Red_1} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Ox_1]}{[Red_1]},$$

se constantă că la semiechivalență, jumătate din cantitatea totală a reducătorului titrat Red_1, a fost oxidată la forma conjugată Ox_1. La acest punct al titrării:

$$[Ox_1] = [Red_1]$$

iar termenul al 2-lea din ecuația lui Nernst devine egal cu zero. În aceste condiții:

$$E = E^0_{Ox_1/Red_1}.$$

Din figura 9.28, la semiechivalență (adică la 50% titrant adăugat) se obține prin interpolare:

$$E^0_{Ox_1/Red_1} = 0,25\ \text{V}.$$

b) Pentru 100% **titrant adăugat**, din graficul figurii **9.28**, se determină potențialul de echivalență:

$$E = 0{,}55\ \text{V}.$$

Atunci, înlocuindu-se **valorile** corespunzătoare în relația:

$$E = \frac{nE_1^0 + mE_2^0}{n + m}, \qquad \text{(v. problema 9.71)}$$

se obține:

$$E_1^0 = \frac{(n + m)\,E - mE_2^0}{n} = \frac{3 \cdot 0{,}55 - 1 \cdot 1{,}15}{2} = 0{,}25\ \text{V}.$$

Deci:

$$E^0_{Ox_1/Red_1} = 0{,}25\ \text{V},$$

valoarea fiind **identică cu cea** obținută grafic la 2° *a*), din punctul de semiechivalență al titrării.

ANEXĂ

TEST PENTRU VERIFICAREA CUNOŞTINŢELOR

În cele ce urmează se prezintă un procedeu modern doesebit de eficient pentru testarea gradului de însușire a cunoștințelor din domeniul chimiei analitice, acumulate după parcurgerea lucrării de față.

Acest test constituie doar un model, după care, cadrele didactice pot alcătui diferite alte *variante adaptate specific cursurilor predate*. De asemenea, se pot realiza teste asemănătoare, profilate doar pentru anumite capitole sau domenii ale chimiei analitice. Acestea sînt deosebit de utile pentru verificări pe parcurs, în cazul unor cursuri de chimie analitică sau părți ale acestora, care nu sînt prevăzute cu examene.

Un asemenea *mod de testare permite o examinare globală a unui întreg material predat și o apreciere obiectivă*, unitară, a tuturor celor examinați, *solicitîndu-se în special gîndirea logică a studenților*.

În cazul *testării unui grup de studenți este necesară multiplicarea fișelor și chestionarelor, astfel încît fiecare student să posede cîte un exemplar pe care să lucreze individual.*

Funcție de numărul chestionarelor și de dificultatea acestora, se stabilește o anumită *limită de timp.*

Punctajul se poate acorda diferențiat, după gradul de dificultate al chestionarelor, *iar pentru promovarea testului se poate stabili un anumit barem* (ex. 50% din punctajul total acordat), peste care se pot acorda note de la 5 la 10 (prin rotunjire) proporționale cu numărul de puncte realizat.

În cazul unor *teste combinate cu justificarea răspunsurilor alese* (care se vor efectua pe foi separate), punctajul poate fi diferențiat prin *reducerea cu o anumită cotă a punctelor acordate pentru răspunsurile neînsoțite de justificări.*

FIȘĂ

Numele studentului .... Gr. .... Data ....

Scorul total (S) se calculează după formula:

$$S = 20 + C - \frac{E}{4}.$$

în care:

20 reprezintă puncte acordate din oficiu
C — numărul de puncte corecte
E — numărul de puncte eronate.

Număr total de puncte = 100

	a	b	c	d	e	(Punctaj)		a	b	c	d	e	(Punctaj)
1°.	—	—	—	—	—	(2 p)	21°.	—	—	—	—	—	(1 p)
2°.	—	—	—	—	—	(1 p)	22°.	—	—	—	—	—	(1 p)
3°.	—	—	—	—	—	(1 p)	23°.	—	—	—	—	—	(2 p)
4°.	—	—	—	—	—	(1 p)	24°.	—	—	—	—	—	(2 p)
5°.	—	—	—	—	—	(1 p)	25°.	—	—	—	—	—	(2 p)
6°.	—	—	—	—	—	(2 p)	26°.	—	—	—	—	—	(2 p)
7°.	—	—	—	—	—	(3 p)	27°.	—	—	—	—	—	(2 p)
8°.	—	—	—	—	—	(3 p)	28°.	—	—	—	—	—	(2 p)
9°.	—	—	—	—	—	(3 p)	29°.	—	—	—	—	—	(2 p)
10°.	—	—	—	—	—	(3 p)	30°.	—	—	—	—	—	(1 p)
11°.	—	—	—	—	—	(3 p)	31°.	—	—	—	—	—	(1 p)
12°.	—	—	—	—	—	(3 p)	32°.	—	—	—	—	—	(1 p)
13°.	—	—	—	—	—	(3 p)	33°.	—	—	—	—	—	(2 p)
14°.	—	—	—	—	—	(2 p)	34°.	—	—	—	—	—	(1 p)
15°.	—	—	—	—	—	(3 p)	35°.	—	—	—	—	—	(3 p)
16°.	—	—	—	—	—	(3 p)	36°.	—	—	—	—	—	(1 p)
17°.	—	—	—	—	—	(1 p)	37°.	—	—	—	—	—	(1 p)
18°.	—	—	—	—	—	(2 p)	38°.	—	—	—	—	—	(2 p)
19°.	—	—	—	—	—	(3 p)	39°.	—	—	—	—	—	(2 p)
20°.	—	—	—	—	—	(4 p)	40°.	—	—	—	—	—	(2 p)

$C =$ .... ; $E =$ ....; $S =$ ....

Nota obținută (rotunjită) $= \frac{\text{Scor total}}{10} =$ ....

INSTRUCȚIUNI

Fiecare secvență din chestionarul testului de verificare a cunoștințelor, care se prezintă în continuare, se compune dintr-o întrebare sau o afirmație incompletă, urmată de 5 soluții posibile, dintre care doar una corectă.

Selecționați soluția pe care o considerați corectă și care trebuie să corespundă cel mai bine cu întrebarea sau afirmația din textul secvenței.

Marcați răspunsul ales în fișa testului, la litera corespunzătoare.

Exemplu de secvență din chestionar:

74°. Se dau compușii:
NaCl; **NaOH**; NaO; **HCl**.
Care dintre aceștia **prezintă** caracter acid in soluție apoasă?.

a) NaCl

b) NaOH

c) NaO

d) HCl

e) Nici unul dintre aceștia

Exemplu de completare corectă a fișei testului:

	a	*b*	*c*	*d*	*e*
74°.	—	—	—	X	—

Răspunsul corect este *d*), HCl fiind singurul compus dintre cei dați, care manifestă caracter acid în soluție apoasă, așa cum a fost marcat și în exemplul de fișă dat mai sus.

Date suplimentare:

$$2{,}303\frac{RT}{F} = 0{,}059 \text{ (la 25°C)}$$

lg 2 = 0,30	lg 6 = 0,78
lg 3 = 0,48	lg 7 = 0,85
lg 4 = 0,60	lg 8 = 0,90
lg 5 = 0,70	lg 9 = 0,95

Timp limită: 200 **minute**

CHESTIONAR

(2 p) 1°. Care este concentrația molară a unei soluții KOH 20% ($\rho = 1{,}19\ g/cm^3$)? ($M_{KOH} = 56$).

a) $m = 2{,}00$ moli · l^{-1}
b) $m = 4{,}00$ moli · l^{-1}
c) $m = 4{,}25$ moli · l^{-1}
d) $m = 5{,}60$ moli · l^{-1}
e) $m = 11{,}90$ moli · l^{-1}

* * *

(1 p) 2°. Care dintre următoarele echilibre chimice nu este afectat de modificarea presiunii?

a) $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2\ NO$
b) $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$
c) $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$
d) $NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$
e) $FeS + 2HCl \rightleftarrows H_2S + FeCl_2$

* * *

(1 p) 3°. Care dintre afirmațiile date in continuare sint adevărate?

1) Coeficienții de activitate au intotdeauna valori supraunitare.
2) În soluții concentrate activitatea speciilor ionice este egală cu concentrația acestora.
3) În soluții concentrate constanta termodinamică de echilibru este egală cu constanta aparentă.

a) Toate
b) Numai *1)*
c) *2)* și *3)*
d) Numai *3)*
e) Nici una dintre acestea

* * *

Se dau speciile chimice:
H_3PO_4; $H_2PO_4^-$; HPO_4^{2-}; PO_4^{3-}

(1 p) 4°. Prezintă caracter bazic:

a) H_3PO_4
b) $H_2PO_4^-$
c) HPO_4^{2-}
d) PO_4^{3-}
e) Nici una dintre acestea

(1 p) 5°. Pot acționa atit ca un acid cit și ca o bază de tip **Brönsted**:

a) Toate speciile chimice indicate
b) $H_2PO_4^-$ și HPO_4^{2-}
c) PO_4^{3-}
d) H_3PO_4 și PO_4^{3-}
e) Nici una dintre acestea

* * *

2 p) **6°**. Se dau următoarele echilibre aci do-bazice:

$$HX + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + X^-$$
$$HY + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + Y^-$$

în care HX este un acid tare, iar HY un acid slab. Care este ordinea tăriei bazelor care participă la echilibrele date?.

a) $X^- > H_2O > Y^-$
b) $Y^- > H_2O > X^-$
c) $X^- > Y^- > H_2O$
d) $H_2O > Y^- > X^-$
e) Nu se poate preciza

* * *

Se dau acizii slabi:

HX; $K_a = 10^{-3}$
HY; $K_a = 10^{-5}$
HZ; $K_a = 10^{-7}$

(3 p) 7°. O soluție de concentrație 10^{-3} *m*, a unuia dintre acești acizi are *p*H = 5. Care este acest acid?

a) Nici unul dintre aceștia
b) HX
c) HY
d) HZ
e) Nu se poate preciza

(3 p) **8°**. Dacă se consideră acidul HY dat mai sus, care este *p*H-ul unei soluții tampon in care avem HY 0,1 *m* și Y^- 0,2 *m*?

a) *p*H = 5,30
b) *p*H = 5,00
c) *p*H = 4,70
d) *p*H = 4,52
e) Nu se poate preciza

* * *

(3 p) **9°**. În ce condiții se poate obține o soluție tampon de *p*H = 5, dacă se folosește acid acetic și acetat de sodiu ($pK_{CH_3COOH} = 4,74$)?.

a) $C_{CH_3COOH} = C_{CH_3COONa}$
b) $C_{CH_3COOH} > C_{CH_3COONa}$
c) $C_{CH_3COOH} < C_{CH_3COONa}$
d) Nu se poate preciza
e) În orice concentrații, deoarece în acest caz *p*H-ul nu este afectat de concentrație

* * *

(3 p) **10°**. În ce condiții se poate obține o soluție cu *p*H = 8,35, dacă se folosește carbonat acid de potasiu? ($pk_{a_1} = 6,34$; $pk_{a_2} = 10,36$).

a) $C_{KHCO_3} = 10^{-1}$ *m*
b) $C_{KHCO_3} > 10^{-1}$ *m*
c) $C_{KHCO_3} < 10^{-1}$ *m*
d) Nu se poate preciza
e) În orice concentrație, deoarece in acest caz *p*H-ul nu este afectat de concentrație

* * *

În tabelul dat în continuare sînt indicate cîteva amestecuri utilizate la obținerea unor tampoane de pH.

Amestecul tampon	pK_a
$CH_3COOH + NaCH_3COO$	4,74
$NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$	7,21
$NaHCO_3 + Na_2CO_3$	10,36

(3 p) **11°**. Care dintre afirmațiile date în continuare sînt adevărate?

1) Cel mai indicat amestec pentru prepararea unui tampon de $pH=5$ este $NaHCO_3 + Na_2CO_3$.

2) O soluție echimolară de NaH_2PO_4 și Na_2HPO_4 are $pH = 7,21$.

3) Capacitatea de tamponare a amestecului $CH_3COOH + NaCH_3COO$ nu este influențată de concentrație.

a) Toate
b) *1)* și *3)*
c) *2)*
d) *3)*
e) Nici una

* * *

Carbonatul de cadmiu și carbonatul de argint au aproximativ aceeași constantă a produsului de solubilitate ($K_{ps} \simeq 6 \cdot 10^{-12}$).

(3 p) **12°**. Ce se poate preciza cu privire la solubilitatea molară a carbonatului de argint?.

a) Este egală cu a carbonatului de cadmiu
b) Este mai mare decît a carbonatului de cadmiu
c) Este mai mică decît a carbonatului de cadmiu
d) Este egală cu $\sqrt{K_{ps}}$
e) Nu este posibilă nici o precizare

(3 p) **13°**. Dacă unei soluții, care conține ioni Ag^+ și Cd^{2+}, i se adaugă picătură cu picătură o soluție care conține ioni CO_3^{2-}, care din următoarele afirmații este corectă?

a) Precipită mai întîi ionii Cd^{2+}
b) Precipită mai întîi ionii Ag^+
c) Precipită în același timp, atît Cd^{2+}, cît și Ag^+
d) Nu se poate preciza care dintre cei doi cationi precipită
e) Nu se produce nici un precipitat

* * *

În figura T-1 se dau curbele de solubilitate, în coordonate logaritmice, ale compușilor BA, B'A și B''A.

(2 p) **14°**. Să se arate care dintre afirmațiile de mai jos se referă corect la curbele de solubilitate în funcție de pH, date în figura de mai sus?

1) Ordinea solubilității celor trei compuși este:

BA > B'A > B''A

2) Parametrii operaționali ai solubilizării celor trei compuși sînt:

K_{ps}, $K_a^{(HA)}$ și pH.

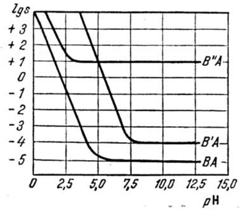


Fig. T

3) Compusul B″A este foarte ușor solubil.
4) Pentru compusul BA, lg $K_{ps} = 5$.
5) Pentru compusul B′A, $K_{ps} = 10^{-8}$.

a) Toate afirmațiile sînt corecte
b) *1), 2), 3)* și *4)*
c) *2), 3)* și *5)*
d) *1), 2)* și *4)*
e) Nici una dintre afirmații nu este corectă

(3 p) **15°**. Să se indice o posibilitate de separare fracționată a compușilor respectivi.

a) La *p*H = 2,5 se precipită toți cei trei compuși, apoi ajustîndu-se *p*H-ul la 5, se dizolvă B″A, iar la *p*H = 7,5 se dizolvă și BA, rămînind ca precipitat B′A

b) La *p*H = 7,5 se precipită BA și B′A, în soluție rămînind B″A. Se dizolvă apoi la *p*H = 5 compusul B′A și rămîne ca precipitat BA, care se poate dizolva la *p*H mai mic decît 2,5.

c) La *p*H = 10 se precipită toți cei trei compuși, apoi la *p*H = 7,5 se dizolvă B′A. Precipitatul rămas se aduce la *p*H = 5, cînd se dizolvă și BA, iar la *p*H mai mare de 2,5 se dizolvă și B″A.

d) La *p*H mai mic decît 2,5 precipită din amestec B′A, apoi la *p*H mai mic decît 1 precipită B″A și BA, care nu mai pot fi separați din amestec

e) Cei trei compuși nu pot fi separați din amestec numai prin operarea *p*H-ului.

* * *

(3 p) **16°**. Curba de solubilitate, în coordonate logaritmice în cazul Zn^{2+}, poate fi schițată, în funcție de *p*H, astfel:

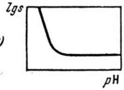
a)


Fig. T-2.

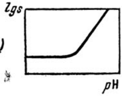
b)


Fig. T-3.

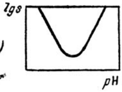
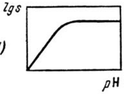
c)


Fig. T-4.

d)


e) *p*H-ul nu operează asupra solubilității Zn^{2+}

* * *

(1 p) **17°.** Care este relația ce se stabilește între parametrii operaționali care guvernează precipitarea ionilor M^{+} conform echilibrelor:

$$HX \rightleftarrows H^{+} + X^{-} \overset{+M^{+}}{\rightleftarrows} MX\downarrow$$

Să se aleagă răspunsul corect dintre următoarele variante:

a) $s = \sqrt{K_{ps}\left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}\right)}$

b) $s = \frac{K_{ps}}{\left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}\right)}$

c) $\lg s = K_{ps}\left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}\right)$

d) $\lg s = \sqrt{K_{ps}}\left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}\right)$

e) $s = \sqrt{K_{ps}\left(\frac{1 + [H_3O^+]}{K_a}\right)}$

* * *

(2 p) **18°. În figura *T*-6 se dă curba de solubilitate, în coordonate logaritmice, a unei sulfuri greu solubile, în funcție de *p*H.**
Să se indice despre care din următoarele sulfuri este vorba?.

MeS; $K_{ps} = 10^{-6}$
Me'S; $K_{ps} = 10^{-7}$
Me"S; $K_{ps} = 10^{-12}$
Me'''S; $K_{ps} = 10^{-14}$

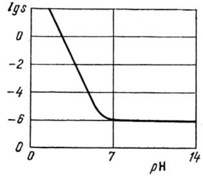


Fig. T-6.

a) MeS
b) Me'S
c) Me"S
d) Me'''S
e) Nici una dintre acestea

* * *

(3 p) **19°.** Se dau compușii:

MX; $K_{ps} = 10^{-16}$
M'X; $K_{ps} = 10^{-14}$
M"X; $K_{ps} = 10^{-4}$

iar pentru HX, $K_a = 10^{-6}$.

Cum operează valoarea $pH = 2$ asupra separării compușilor respectivi?

a) Se găsește precipitat doar MX

b) Se găsește precipitat M'X și M"X

c) Se găsește în soluție M^+ și M'^+

d) Se găsește în soluție M''^+

e) Toți compușii se găsesc dizolvați

* * *

(4 p) **20°.** Într-un litru de soluție se găsesc dizolvați 0,001 moli Ag^+ și 0,5 moli NH_3 ($\beta_2 = 4 \cdot 10^7$). Acestei soluții i se adaugă, 0,1 moli Cl^- și 0,001 moli I^- (pentru AgCl, $K_{ps} = 10^{-10}$, iar pentru AgI, $K_{ps} = 10^{-16}$).

În aceste condiții (neglijîndu-se variația de volum):

a) Apare un precipitat format din AgCl și AgI

b) Apare un precipitat format din AgCl

c) Apare un precipitat format din AgI

d) Nu apare nici un precipitat, datorită existenței în soluție a ionilor complecși $Ag(NH_3)_2^+$

e) Nu apare nici un precipitat, deoarece K_{ps} operează în sensul dizolvării precipitatelor

* * *

(1 p) **21°.** Se dă următoarea reacție redox:

$$(?)\ K_2Cr_2O_7 + (?)H_2SO_3 + (?)H_2SO_4 \longrightarrow (?)Cr_2(SO_4)_3 + (?)K_2SO_4 + (?)H_2O$$

Care este coeficientul stoechiometric pentru H_2SO_4, dacă aceasta este corect echilibrată?

a) 1

b) 3

c) 4

d) 5

e) Nu se poate specifica

* * *

(1 p) **22°.** Se dă semireacția redox:

$$MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 12H_2O \qquad (E^\circ = +1,51\ V)$$

Care este valoarea potențialului unui electrod inert introdus în această soluție cînd $[MnO_4^-] = [Mn^{2+}]$, iar $pH = 5$?

a) $E = 1,51$

b) $E = 1,51 + 8 \cdot 0,059$

c) $E = 1,51 - 8 \cdot 0,059$

d) $E = 1,51 + \frac{8 \cdot 0,059}{5}$

e) $E = 1,51 - \frac{8 \cdot 0,059}{5}$

* * *

(2 p) **23°.** Se dă echilibrul redox:

$$2Cr + 3Cu^{2+} \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 3Cu$$

pentru care, la 25°C, $E^\circ_{Cr^{3+}/Cr} = -0,74$ V și $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34$ V.

Care este valoarea constantei de echilibru redox:

$$a)\ \lg K = \frac{3(0,34 + 0,74)}{0,059} = 54,9$$

$$b)\ \lg K = \frac{2(0,34 + 0,74)}{0,059} = 36,6$$

$$c)\ \lg K = \frac{5(0,34 + 0,74)}{0,059} = 91,5$$

$$d)\ \lg K = \frac{6(0,34 + 0,74)}{0,059} = 110$$

$$e)\ \lg K = \frac{6(0,74 - 0,34)}{0,059} = 27,1$$

* * *

(2 p) **24°.** O soluție de analizat, alcătuită posibil doar din cationi ai grupelor I și a II-a analitice, formează un precipitat slab cu $(NH_4)_2CO_3 + NH_3$, dar nu formează nici un fel de precipitat cînd se tratează cu $(NH_4)_2CO_3 + NH_3 + NH_4Cl$.

Ce concluzie se poate trage cu privire la soluția de analizat?

a) Soluția de analizat conține doar cationii: Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}
b) Soluția de analizat conține cationii: Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} + grupa I
c) Soluția de analizat nu conține nici un cation din grupa I și nici din grupa a II-a
d) Soluția de analizat conține sigur ioni Mg^{2+}
e) Nu se poate preciza conținutul soluției de analizat

* * *

2 p) **25°.** O soluție de analizat, alcătuită posibil doar din cationi ai grupei a III-a analitice formează cu $(NH_4)_2S$ în prezență de $NH_3 + NH_4Cl$ ($pH = 8-9$) un precipitat alb care este solubil în acid clorhidric, dar și într-un exces de hidroxid alcalin. De asemenea, precipitatul nu se dizolvă în soluție de NH_3.

Ce concluzie se poate trage cu privire la soluția de analizat?

a) Soluția de analizat conține sigur ioni Fe^{3+} și Fe^{2+}
b) Soluția de analizat conține sigur Al^{3+}
c) Soluția de analizat conține sigur Zn^{2+}
d) Soluția de analizat conține sigur Cr^{3+}
e) Nu este posibil a se preciza

* * *

(2 p) **26°.** O soluție incoloră cunoscută, a conține numai cationi din grupa a IV-a analitică, formează cu H_2S, în mediu acid, un precipitat brun-închis, care este complet insolubil în $(NH_4)_2S_2$, dar total solubil în HNO_3, la cald.

Ce concluzie se poate trage cu privire la conținutul soluției de analizat?

a) Soluția de analizat conține sigur ioni Sb^{3+} sau Sb^{5+}
b) Soluția de analizat conține sigur ioni Bi^{3+}
c) Soluția de analizat nu conține sigur ioni Cd^{2+}
d) Soluția de analizat conține sigur doar ioni Cu^{2+}
e) Nu este posibil a se da indicații cu privire la conținutul soluției de analizat

* * *

(2 p) **27°**. O substanță solidă prezintă următoarele caracteristici:

— culoare albă;

— solubilă în apă la rece;

— nu se produce nici o modificare prin încălzirea soluției respective cu H_2SO_4.

Să se deducă substanța respectivă din următoarea listă:

$Ni(NO_3)_2$; Na_2CO_3; K_2SO_4; KI; $BaSO_4$

a) $Ni(NO_3)_2$
b) Na_2CO_3
c) K_2SO_4
d) KI
e) $BaSO_4$

* * *

(2 p) **28°**. O soluție de analizat prezintă următoarele proprietăți:

— formează un precipitat alb atît cu $BaCl_2$, cît și cu $AgNO_3$;

— produce efervescență cu H_2SO_4;

— nu decolorează soluția de $KMnO_4$.

Care dintre anionii dați în continuare este prezent în soluția de analizat?

NO_2^-; CO_3^{2-}; CrO_4^{2-}; SO_3^{2-}; PO_4^{3-}

a) NO_3^-
b) CO_3^{2-}
c) CrO_4^{2-}
d) SO_3^{2-}
e) PO_4^{3-}

* * *

(2 p) **29°**. Prin tratarea cu $AgNO_3$ a unei probe dintr-o soluție de analizat se obține un precipitat galben, solubil atît în acizi, cît și în soluție apoasă de amoniac.

Care dintre anionii dați în continuare poate fi luat în considerare ca prezent în analiză?

Br^-; I^-; CrO_4^{2-}; PO_4^{3-}; AsO_4^{3-}

a) Br^-
b) I^-
c) CrO_4^{2-}
d) PO_4^{3-}
e) AsO_4^{3-}

* * *

(1 p) **30°**. Tioacetamida este un reactiv utilizat frecvent în *tehnica precipitării din mediu omogen*.

Care dintre următorii cationi pot fi dozați gravimetric utilizînd această tehnică de precipitare?

Al^{3+}; Ca^{2+}; Ba^{2+}; Mg^{2+}; Cu^{2+}

a) Al^{3+}
b) Ca^{2+}
c) Ba^{2+}
d) Mg^{2+}
e) Cu^{2+}

* * *

(1 p) **31°.** Care este expresia „factorului de transformare gravimetric", dacă componenta de determinat este PO_4^{3-}, iar substanța cîntărită, $Mg_2P_2O_7$?

a) $F = \frac{M_{PO_4^{3-}}}{M_{Mg_2P_2O_7}}$

b) $F = \frac{M_{PO_4^{3-}}}{2M_{Mg_2P_2O_7}}$

c) $F = \frac{M_{PO_4^{3-}}}{4M_{Mg_2P_2O_7}}$

d) $F = \frac{2M_{PO_4^{3-}}}{3M_{Mg_2P_2O_7}}$

e) $F = \frac{2M_{PO_4^{3-}}}{M_{Mg_2P_2O_7}}$

* * *

(1 p) **32°.** Pentru dozarea gravimetrică a ionilor Al^{3+}, precipitarea se face cu o bază, iar $Al(OH)_3$ se calcinează la Al_2O_3, care se cîntărește. Care dintre soluțiile bazelor indicate în continuare este de preferat?

a) $Ca(OH)_2$
b) NaOH
c) NH_3
d) Nici una dintre cele date mai sus
e) Toate deopotrivă

* * *

(2 p) **33°.** La analiza gravimetrică a unui minereu de fier, s-a găsit următoarea compoziție:

Fe: 46,55% ($M_{Fe} = 56$)
S: 53,45% ($M_S = 32$)

Care este formula compusului dozat?

a) FeS
b) FeS_2
c) Fe_2S_3
d) Nici una dintre cele date mai sus
e) Oricare dintre cele date mai sus

* * *

(1 p) **34°.** Se dau următoarele substanțe chimice utilizate în mod curent în analiza titrimetrică:

HCl; NaOH; $CaCl_2$; H_2SO_4.

Care dintre acestea poate fi folosită ca *substanță standard primară?*

a) HCl
b) NaOH
c) $CaCl_2$
d) H_2SO_4
e) Nici una dintre acestea

* * *

(3 p) **35°.** La standardizarea unei soluții de NaOH $\sim 0,1$ *n* s-a obținut un factor de corecție $F = 0,7554$. După efectuarea titrărilor pentru standardizare, au mai rămas ~ 850 cm³ din această soluție. Să se indice modul de aducere a acestei soluții la un factor cît mai apropiat de 1,000. (Echivalentul NaOH = 40.)

a) Soluției trebuie să i se adauge 0,85 g NaOH
b) Soluției trebuie să i se adauge 0,7554 g NaOH

c) Soluţiei trebuie să i se adauge 108 cm^3 apă
d) Soluţiei trebuie să i se adauge 150 cm^3 apă
e) Soluţia nu poate fi corectată la $F = 1{,}000$

* * *

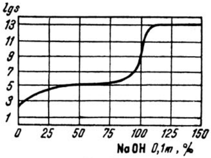


Fig. T-7.

În figura T-7 este indicată curba de titrare a unui acid slab cu o bază tare, iar în tabelul următor sînt daţi cîţiva indicatori acido-bazici.

Indicator	pK_{ind}
Cristal violet	1,0
Albastru de timol	1,6 (pK_1) 8,9(pK_2)
Albastru de bromfenol	4,3
Metiloranj	4,2

(1 p) **36°.** Să se arate care dintre indicatorii daţi în tabel poate fi folosit în această titrare volumetrică?

a) Cristal violet
b) Albastru de timol
c) Albastru de bromfenol şi metiloranj
d) Toţi indicatorii
e) Nici unul dintre aceştia

(1 p) **37°.** Ce indicaţie dă curba de titrare din figura *T*-7, cu privire la tăria acidului titrat?

a) $pK_a = 13$
b) $pK_a = 9$
c) $pK_a = 5$
d) $pK_a = 2$
e) pK_a nu poate fi indicat din această curbă de titrare

* * *

(2 p) **38°.** Cum afectează micşorarea valorică a parametrului operaţional, K_a, a acidului respectiv, asupra aspectului curbei de titrare?

a) Deplasează curba de titrare către dreapta
b) Deplasează curba de titrare către stînga
c) Deplasează curba de titrare în jos
d) Deplasează curba de titrare în sus
e) K_a nu operează asupra curbei de titrare

* * *

(2 p) **39°**. Care dintre afirmațiile de mai jos se referă corect la figura *T*-8?

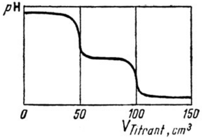


Fig. T-8.

1) Titrarea unui amestec de doi acizi slabi (1) și (2) cu $K_a^{(1)} : K_a^{(2)} > 10^4$.
2) Titrarea unui acid dicarboxilic cu $k_{a_1} : k_{a_2} > 10^4$.
3) Titrarea unui amestec de două baze tari.
4) Titrarea unei diamine organice în care $k_{b_1} = k_{b_2}$.
5) Titrarea unui amestec de două baze slabe cu $K_b^{(1)} = K_b^{(2)}$.

Să se aleagă răspunsul dintre următoarele variante:

a) 1) și 2)
b) 3)
c) 4) și 5)
d) 3), 4) și 5)
e) Nici una dintre acestea

* * *

(2 p) **40°**. Cum operează mărirea raportului dintre două constante de aciditate $K_a^{(1)}$ și $K_a^{(2)}$, asupra aspectului curbei de titrare a amestecului acizilor (1) și (2)?

a) Duce la apariția treptelor in curba de titrare
b) Duce la mărirea înălțimii treptelor curbei de titrare
c) Duce la micșorarea înălțimii treptelor curbei de titrare
d) Duce la dispariția treptelor în curba de titrare
e) Nu modifică aspectul curbei de titrare

* * *

SOLUŢIA TESTULUI

Notă(*). În paranteze sînt indicate şi problemele din capitolele cărţii, în răspunsul cărora se pot găsi moduri de soluţionare a chestionarelor respective sau cazuri similare.

	a	b	c	d	e	(*)		a	b	c	d	e	(*)
1°.	—	—	×	—	—	(1.42.)	21°.	×	—	—	—	—	(5.10.)
2°.	×	—	—	—	—	(1.85.)	22°.	—	—	×	—	—	(5.32.)
3°.	—	—	—	—	×	(1.122.)	23°.	—	—	—	×	—	(5.38.)
4°.	—	—	—	×	—	(2.29.)	24°.	—	—	—	×	—	(6.12.)
5°.	—	×	—	—	—	(2.31.)	25°.	—	×	—	—	—	(6.27.)
6°.	—	×	—	—	—	(2.40.)	26°.	—	×	—	—	—	(6.39.)
7°.	—	—	—	×	—	(2.70.)	27°.	—	—	×	—	—	(7.25.)
8°.	×	—	—	—	—	(2.77.)	28°.	—	×	—	—	—	(7.29.)
9°.	—	—	×	—	—	(2.84.)	29°.	—	—	—	×	—	(7.30.)
10°.	—	—	—	—	×	(2.91.)	30°.	—	—	—	—	×	(8.26.)
11°.	—	—	×	—	—	(2.96.)	31°.	—	—	—	—	×	(8.40)
12°.	—	×	—	—	—	(3.10.)	32°.	—	—	×	—	—	(8.46.)
13°.	×	—	—	—	—	(3.10.)	33°.	—	×	—	—	—	(8.51.)
14°.	—	—	×	—	—	(3.30.)	34°.	—	—	—	—	×	(9.12.)
15°.	—	×	—	—	—	(3.31.)	35°.	×	—	—	—	—	(9.30.)
16°.	—	—	×	—	—	(3.28.)	36°.	—	×	—	—	—	(9.46.)
17°.	×	—	—	—	—	(3.30.)	37°.	—	—	×	—	—	(9.50.)
18°.	—	—	×	—	—	(3.30.)	38°.	—	—	—	×	—	(9.52.)
19°.	—	—	—	×	—	(3.31.)	39°.	—	—	—	—	×	(9.55.)
20°.	—	—	×	—	—	(4.25.)	40°.	×	—	—	—	—	(9.55.)

• BIBLIOGRAFIE

1. Armeanu, V., Bucurenciu, E., Vlănţoiu, G. *Chimie analitică*. Vol. I și II, București, Editura didactică și pedagogică, 1962.
2. Alexéev, V. *Analyse Qualitative*. Ed. 2, Moscow, Editions MIR, 1970.
3. Alexéev, V. *Analyse Quantitative*. Moscow, Editions MIR, 1966.
4. Blok, N. I. *Analiza chimică calitativă*. București, Editura tehnică, 1955.
5. Croitoru, V., Lazăr, C. *Lucrări practice de analiză cantitativă*. (Part.I). București, Centrul de multiplicare al Univ. București, 1969.
6. Croitoru, V., Pătroescu, C., Petrea, D., Cruceru, D. *Note de curs și lucrări practice de analiză cantitativă*. (Part. a II-a), București, Centrul de multiplicare al Univ. București, 1970.
7. Day, R. A., Underwood, A. L. *Quantitative Analysis* și *Laboratory Manual*. 3-rd Ed., New-Jersey. Prentice-Hall, Inc., 1974.
8. Duca, A. *Chimie analitică generală*. (Part. I), Iași, Litografia Institutului politehnic Iași, 1974.
9. Fișel, S., Bold, A., Mocanu, R., Sîrghie, I. *Chimie analitică cantitativă. Gravimetrie*. București, Editura didactică și pedagogică, 1973.
10. Erdey, L. *Tabele de calcul în chimia analitică*. București, Editura tehnică, 1961.
11. Ianu, A., Cerbu, A. T., Dinescu, A., Barca, Fr. *Calcule și probleme în practica chimică*. Ed. 2, București, Editura tehnică, 1969.
12. King, E. J. *Ionic Reactions and Separations*. New York, Harcourt Brace Jovanovich, Inc., 1973.
13. Laitinen, H. A., Harris, W. E. *Chemical Analysis*. 2-nd Ed., New York, Mc Graw, Hill, Inc., 1975.
14. Lassila, J. D., Barrow, G. M., Kenney, M. E., Litle, R. L., Thompson, W. E. *Programed Reviews oj Chemical Principles*. Menlo Park, Calif, W. A. Benjamin-Inc., 1972.
15. Layde, D. C., Busch, D. H. *Introduction to Qualitative Analysis*. 2-nd Ed., Boston, Aleyn and Bacon, Inc., 1974.
16. Liteanu, C. *Chimie analitică cantitativă. Volumetria*. Ed. 6, București, Editura didactică și pedagogică, 1973.
17. Luca, C. *pH-ul și aplicațiile lui*. Ed. 2, București, Editura tehnică, 1973.
18. Luca, C. ș.a. *Determinarea constantelor analitice. Metode electrometrice și optice*. București, Editura didactică și pedagogică, 1971.
19. Luca, C., Magearu, V. *Chimie analitică calitativă*. (Fascicula I). București, Centrul de multiplicare al Univ. București, 1973.
20. Magearu, E., Petru, A., Magearu, V. *Chimie. Exerciții și probleme cu caracter programat*. Vol. I și II, București, Editura didactică și pedagogică, 1975.
21. Mărculețiu, V. T *Aplicații de calcul în chimia generală și anorganică*. București, Litografia Institutului politehnic București, 1970.

22. Musakin, A., Khrapkovsky, A., Shaikind, S., Efros, S. *Problems in Quantitative Analysis.* Moscow, MIR Publishers, 1975.
23. Nitz, O. W., Runnalls, N. G. *Laboratory Manual for Introductory Chemistry.* 4-th Ed., Dubuqus, Iowa, Wm. C. Brawn Co. Publishers, 1975.
24. Popa, Gr., Croitoru, V. *Chimie analitică cantitativă. Gravimetrie.* București, Editura didactică și pedagogică, 1971.
25. Popa, Gr., Moldoveanu, S. *Reactivi organici în chimia analitică.* București, Editura Academiei R.S.R., 1976.
26. Popa, Gr., Paralescu, I. A. *Chimie analitică.* București, Editura didactică și pedagogică, 1977.
27. Ripan, R., Popper, E., Liteanu, C. *Chimie analitică calitativă. Semimicroanaliză.* București, Editura tehnică, 1957.
28. Savencu, S., Bordea, A., Linde, J., Luca A. *Chimie analitică calitativă.* București, Editura didactică și pedagogică, 1963.
29. Schaum, D., Rosenberg, J. L. *Theory and Problems of College Chemistry.* 5-th Ed., New York, Mc Graw-Hill Book Co., 1966.
30. Wilson, L. E. *Introductory Quantitative Analysis.* Columbus Ohio, Bell and Hawell Co., 1974.

Plan editură Nr. 5854
Coli de tipar 18,75
Bun de tipar 7.02.80

Tiparul executat sub comanda
nr. 336
Întreprinderea poligrafică
„13 Decembrie 1918",
str. Grigore Alexandrescu nr. 89—97
București,
Republica Socialistă România